

KATALYSATORENTWICKLUNG UND KINETISCHE UNTERSUCHUNG AM BEISPIEL DER MALEINSÄUREANHYDRID-HERSTELLUNG AUS N-BUTAN

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg
zur Erlangung des Grades
Doktor - Ingenieur

vorgelegt von
Peter Schneider

Erlangen, 1985

Als Dissertation genehmigt von der
Technischen Fakultät der
Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 10. 12. 1984

Tag der Promotion: 04. 02. 1985

Dekan:	Prof. Dipl.-Ing. G. Vetter
Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Hofmann
	Prof. Dr. G. Wedler

Die vorliegende Arbeit ist in der Zeit vom 1. 2. 1981 bis Oktober 1984 am Lehrstuhl für Technische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg entstanden.

Mein besonderer Dank gilt dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. H. Hofmann, der mich stets mit seiner Erfahrung und seinem kritischen Verständnis bei einem konstruktiven Fortgang der Arbeit unterstützte.

Herrn Prof. Dr. G. Emig danke ich für seine ständige Diskussionsbereitschaft und seinen vielfältigen Anregungen, die zur Lösung schwieriger Probleme beigetragen haben.

Allen Mitarbeitern des Instituts danke ich für ihre Hilfe, insbesondere Frau G. Nischik für ihr Engagement bei der Katalysatorherstellung.

Weiterhin gilt mein Dank folgenden Mitarbeitern von den Nachbarinstituten, die eine Katalysatorcharakterisierung mittels physikalisch-chemischer Methoden erst ermöglichten:

Herr Dr. Sockel;	:	Allgemeine Werkstoffwissen-
Frau Müller (SIMS);		schaften
Frau Lutz (Röntgenstruktur-		Lehrstuhl I
analyse);		Vorstand: Prof. Dr. Mughrabi
Frau Schuster (Rasterelek-		
tronenmikroskop mit EDAX)		
Dr. Dannheim (ESR);	:	Lehrstuhl III (Glas und
Herr Mecha;		Keramik)
		Vorstand: Prof. Dr. Oel
Dr. Brenk (ESCA);	:	Lehrstuhl für Physik. Chemie II
		Vorstand: Prof. Dr. Wedler

Herrn Prof. Dr. G. Wedler danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Zuletzt möchte ich mich noch bei dem Bundesministerium für
Forschung und Technologie für die teilweise gewährten finan-
ziellen Mittel und der Firma Chemische Werke Huls (Abt. ZBVT:
Direktor Dr. Hartig) für die Unterstützung bei der Durchführung
von Versuchen im Technikum bedanken.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
<u>1. EINLEITUNG</u>	
1.1 Problemstellung	1
1.2 Literaturübersicht über V-P-O-Katalysatoren	2
1.2.1 Mechanistische Vorstellung	2
1.2.2 Herstellungsverfahren der Katalysatoren	9
<u>2. OPTIMIERUNG VON V-P-O-KATALYSATOREN</u>	
2.1 Allgemeiner Teil	12
2.1.1 Grundstruktur der Präparation und Flußdiagramm zur Optimierung	12
2.1.2 Statistische Versuchsplanung und Signifikanzanalyse	14
2.2 Experimentelle Vorgehensweise	16
2.2.1 Herstellungsvorschrift des Ausgangskatalysators	16
2.2.2 Typischer Versuchsplan bei der Katalysatoroptimierung	17
2.2.3 Reaktionstechnische Charakterisierung der Katalysatoren des Versuchsplans	20
2.2.4 Analyse der Katalysatoren mittels physikalisch-chemischer Methoden	24
2.3 Ergebnis	34
2.3.1 Signifikante Herstellungsvariablen am Ende der Versuchsplanung	34
2.3.2 Katalysatorherstellungsvorschrift und Funktionenschaubild	37
<u>3. UNTERSUCHUNGEN AM OPTIMISIERTEN KONTAKT</u>	
3.1 Kinetische Untersuchungen	41
3.1.1 Allgemeines	41
3.1.1.1 Stöchiometrie und Thermodynamik	41
3.1.1.2 Kinetische Modellierung	42
3.1.1.3 Modelldiskriminierung	49
3.1.1.4 Ermittlung von kinetischen Parameterschätzwerten nach einer 3-Stufen-Strategie	50
3.1.2 Experimentelle Vorgehensweise	52
3.1.2.1 Aufbau der Kreislaufapparatur	52
3.1.2.2 Bilanzierung der Versuche	57
3.1.2.3 Einfluß von Stoff- und Wärmetransport	60

	Seite
3.1.2.4	Prüfung auf Blindreaktionen 61
3.1.2.5	Parameterpräzisierung mittels sequentieller Versuchsplanung 62
3.1.3	Ergebnis der Anpassungsrechnung 65
3.1.3.1	Parameterschätzwerte der verschiedenen kinetischen Ansätze 65
3.1.3.2	Unterscheidung zwischen den Modellen 68
3.2	Standzeitverhalten des optimierten Kontakts 70
3.2.1	Allgemeine Betrachtungen 70
3.2.2	Durchführung der Messungen 71
3.2.2.1	Aufbau des Langzeitversuchs 72
3.2.2.2	Elementaranalyse des Katalysators 72
3.2.2.3	Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse 73
4.	<u>GEGENÜBERSTELLUNG VON EFFEKTIV- UND INTRINSISCHER KINETIK, ERMITTELT AN EINEM TECHNISCHEN KONTAKT IN EINEM TECHNIKUMSREAKTOR</u>
4.1	Allgemeines 77
4.1.1	Spezifische Probleme der Butan-Oxidation 77
4.1.2	Mathematische Modelle zur Simulation eines Festbetteaktors 78
4.2	Experimentelle Untersuchung 84
4.2.1	Versuchsaufbau 84
4.2.2	Ermittlung der Effektivkinetik 86
4.2.3	Ermittlung der intrinsischen Kinetik 88
4.3	Beurteilung der Ergebnisse 88
5.	<u>SIMULATIONSERGEBNISSE FÜR VERSCHIEDENE REAKTORTYPEN MIT DEM OPTIMISIERTEN KONTAKT (JEWELLS OPTIMALE BETRIEBSBEDINGUNGEN)</u>
5.1	Festbetteaktor 95
5.2	Wirbelschichtreaktor 102
6.	<u>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</u> 106

	Seite
7. <u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	108
8. <u>SYMBOLVERZEICHNIS</u>	118
9. <u>ANHANG</u>	
A1. Säure-Base-Eigenschaften von Oxiden	125
A2. Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der Wertigkeit von Vanadin	126
A3. Durchgeführte Versuchspläne zur Ermittlung der signifikanten Herstellungsvariablen	127
A4. Bestimmung der stoffspezifischen Korrekturfaktoren zur gaschromatographischen Analyse	136
A5. Stoffdaten zur Abschätzung von Stoff- und Wärmetransporteinfluß an dem optimierten Kontakt	138
A6. Leistung des technischen Kontakts bei verschiedenen Versuchsbedingungen	140
A7. Daten zur Abschätzung von Stofftransporthemmung an einem technischen Kontakt	141

1. EINLEITUNG

1.1 Problemstellung

Die heterogene Katalyse besitzt eine hervorragende Bedeutung in der chemischen Industrie. Nach Schätzungen werden 60 - 80% der chemischen Produkte durch heterogen katalytische Umsetzungen hergestellt /1/.

Die Entwicklung und technische Realisierung eines katalytischen Verfahrens ist vielschichtig und umfaßt im wesentlichen drei Schritte:

- Wahl des Katalysators
- Wahl der Prozeßbedingungen
- Wahl des Reaktors

Der erste Schritt der Katalysatorauswahl setzt neben viel Empirie Modellvorstellungen über die Zusammenhänge zwischen den Katalysator- und Substrat-Eigenschaften und den Reaktionsmechanismus voraus oder wird durch solche zumindest erleichtert. Um Einblick in diese Zusammenhänge zu gewinnen und den Entwicklungsaufwand für neue oder verbesserte Katalysatoren zu rationalisieren, sind heute Methoden der Organischen Chemie, Oberflächen-Chemie, Chemischen Kinetik, Thermodynamik, Festkörper-Physik, Keramik, Metallurgie usw., aber auch der Statistik unentbehrliche Hilfsmittel in der angewandten Forschung.

In dieser Arbeit soll am Beispiel der Bildung von Maleinsäureanhydrid (MSA) aus n-Butan die Anwendung der statistischen Versuchsplanung als eine effektive Methode für experimentelle Untersuchungen auf dem Gebiet der Entwicklung von Katalysatoren vorgestellt werden. Anschließend sollen Reaktorsimulationen die Leistungssteigerung des Katalysators bestätigen.

Maleinsäureanhydrid, ein vielseitiges organisches Zwischenprodukt zur Synthese von Polyesterharzen, Lackrohstoffen, Fumarsäure usw. wird durch katalytische Luftoxidation verschiedener Kohlenwasserstoffe hergestellt /2/, /3/. Die klassischen Verfahren (z.B. nach Scientific Design, Reichold und Veba) setzen Benzol ein /4/. Die Reaktion wird in einem Rohrbündelreaktor mit mehreren tausend katalysatorgefüllten Rohren durchgeführt, die durch ein Salzbad gekühlt werden. Bei der Benzoloxidation stehen jedoch einer hohen MSA-Selektivität von ca. 90% als Nachteil ein ölabhängiger Benzolpreis und harte Benzolemissionsauflagen gegenüber.

Als alternativer Syntheseweg für MSA hat sich die Butan-Route herauskristallisiert. Nach einer Mitteilung in Chemical Engineering sollen die gesamten MSA-Produktionsanlagen in den USA bis 1986 auf Butan-Basis umgestellt werden /5/.

Die Vorteile der Butan-Basis bestehen in der Umwandlung eines C_4 -Edukts in ein C_4 -Produkt (d.h. in der Hauptreaktion wird kein CO_2 eliminiert wie bei der Benzol-Route), einer leichteren Wärme-führung (s. Abb. 1) sowie einem großen C_4 -Schnitt-Angebot /6/. Weiterhin ergibt die freie Standardenthalpie als Maß für die thermodynamische Wahrscheinlichkeit des Ablaufs der gewünschten Reaktion eine Bevorzugung von n-Butan unter den C_4 -Einsatzstoffen (s. Abb. 2) /7/.

Der Nachteil des Ausgangsstoffes n-Butan liegt in der niedrigen Selektivität, die Anreiz für eine systematische Katalysatoroptimierung bietet.

1.2 Literaturübersicht

1.2.1 Mechanistische Vorstellungen

Ausgangspunkt einer Katalysatorentwicklung ist eine Literaturrecherche, wobei sich die Frage stellt, welche strukturellen, chemischen und katalytischen Eigenschaften der Katalysator besitzen muß. Die Butanoxidation zu MSA verläuft über mehrere Zwischenstufen /8/, /9/, /10/:



Abb. 1 Alternative Synthesewege für MSA

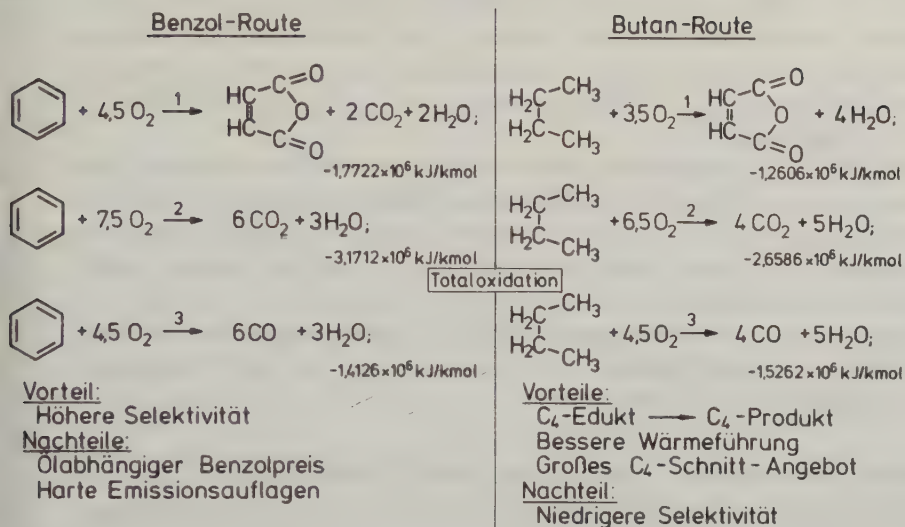


Abb. 2 Freie Standardenthalpie der Hauptreaktion bei verschiedenen Einsatzstoffen

Einsatzstoff	$\Delta G_{fi}^0, 298 \text{ K}$ in kJ/mol	$\Delta G_{R, 298 \text{ K}}$ in kJ/mol
n-Butan	- 1272,0	- 17,2
i-Butan	- 1268,3	- 20,9
Buten-(1)	- 1131,8	+ 71,3
cis-Buten-(2)	- 1126,4	+ 65,9
trans-Buten-(2)	- 1123,5	+ 63,0
i-Buten	- 1118,6	+ 58,1
1,3-Butadien	- 982,5	+ 150,7
Benzol	- 1750,6	+ 129,7

wobei $\Delta G_{f, \text{H}_2\text{O}}^0 = - 228,7 \text{ kJ/mol}$ und $\Delta G_{f, \text{CO}_2}^0 = - 394,6 \text{ kJ/mol}$

$\Delta G_{f, \text{MSA}}^0 = - 374,3 \text{ kJ/mol}$ (abgeschätzt nach der Methode von Chermin und van Krevelen /7/)

Bei dem ersten Schritt handelt es sich um eine Oxidehydrierung, die eine starke Aktivierung erfordert, so daß sich relativ scharfe Versuchsbedingungen ergeben. Das Kennzeichen der Oxidehydrierung ist, daß die Reaktionsenthalpie für die Dehydrierung (endotherm) durch die Reaktionsenthalpie der H_2O -Bildung (exotherm) aufgebracht wird.

Ein geeigneter Katalysator muß also aus Elementen bestehen, die sowohl die Dehydrierung als auch die Oxidation katalysieren. Der Katalysator befindet sich nach der Oxidation in einem reduzierten Zustand. Damit der Katalysezyklus aufrechterhalten bleibt, muß parallel zur Reduktion der Kontakt oxidiert werden (Redox-prozeß), d.h. die Hauptkomponente des Katalysators muß mehrere Wertigkeitsstufen bilden können, wie es z.B. bei den Übergangselementen der Fall ist.

Welche Eigenschaften kennzeichnen einen Dehydrierkontakt?

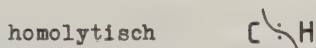
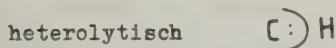
Nach Levin et al. /11/ gibt es 51 Elemente, die die Dehydrierung katalysieren. Da man die sich hieraus ergebenden Möglichkeiten nicht alle untersuchen kann, geht man zunächst von dem Mechanismus der Dehydrierung aus, um von diesem auf die Katalysatorzusammensetzung zu schließen.

Hypothesen über den Reaktionsmechanismus der Dehydrierung

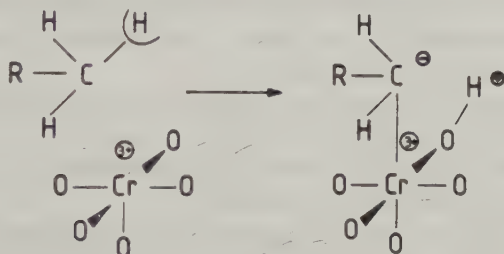
In Metalloxiden und Metallen sind die Elektronen verschiebbar und zu einem Übergang von dem einen Niveau zum anderen innerhalb der Grenzen einiger Atomabstände befähigt. Hierauf beruht die Aktivität dieser Katalysatoren. Sie bewirken den Ablauf von Reaktionen, denen ein Elektronenmechanismus zugrunde liegt, wie z.B. Oxidationen, Dehydrierungen oder Redox-Reaktionen.

Über den Reaktionsmechanismus von Kohlenwasserstoff-Dehydrierungen existiert folgende Vorstellung /12/: Bei Chrom-Aluminium-Katalysatoren, die bevorzugt bei Paraffindehydrierungen verwendet werden /13/, sind die aktiven Zentren Chrom-Ionen an der Oberfläche, welche koordinativ ungesättigt sind. Die Chemisorption ist mit einer Spaltung der C-H-Bindung verknüpft und die Alkylgruppe wird an ein Chrom-Ion gebunden.

Der Bruch der C-H-Bindung kann sowohl ein heterolytischer als auch homolytischer Prozeß sein:



Die heterolytische Spaltung erzeugt zwei Ionen, die beide chemisorbiert und als Donor und Akzeptor wirken:



Erfolgt der Bruch der C-H-Bindung homolytisch, so ist das spinfreie Kation, hier Cr^{2+} und Cr^{4+} , verantwortlich für den Prozeß. Die Cr^{2+} -Ionen agieren als Elektronendonatoren zu den Kohlenwasserstoff-Radikalen, während das H-Atom sich dem Cr^{4+} nähert. Es ergibt sich eine relativ kovalente Bindung zwischen dem Radikal und dem Metallion.

Welche Konsequenzen ergeben sich hieraus für einen Dehydrierkatalysator?

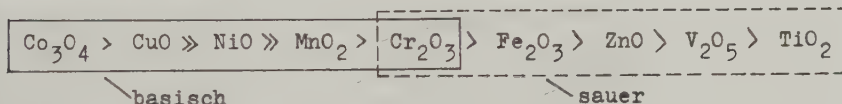
Da nach der Überlegung der Elektronentheorie /14/, /15/, /16/ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Dehydrierung die Wanderung von Elektronenleerstellen ist, sollte die Reaktion vor allem von Halbleitern des p-Typs katalysiert werden /17/, /18/, z.B. AgO , Bi_2O_3 , CaO , CrO , MoO_3 , NiO , PbO , Sb_2O_3 , SnO usw. (s. A1). Weiterhin soll eine d^2 - d^3 -Konfiguration für die Dehydrierung aktiver als jede andere Elektronenstruktur sein (z.B. Cr_2O_3). Möglicherweise existiert ein zweites Maximum in der Dehydrierungsaktivität bei den Oxiden der Übergangsmetalle mit d^7 - d^8 -Konfiguration /17/. Versucht man die verschiedenen Oxide in eine Reihenfolge in Bezug auf ihre Aktivität einzuordnen, so ergibt sich /17/:



Die atomare katalytische Aktivität steigt mit zunehmendem kovalenten Charakter der Metalloxide. In Übergangsmetalloxiden mit hohem kovalenten Anteil der Metall-Sauerstoff-Bindung (z.B. V_2O_5) wird die Elektronenübertragung vom Sauerstoff zum Kation durch eine ausgleichende Verschiebung von Elektronen-paaren bewirkt /25/.

Eine noch größere Rolle für die Aktivität spielt die Beweglichkeit des Sauerstoffs an der Oberfläche des Metalloxid-Katalysators /26/, /27/, /28/:

Aktivitätsreihe:



Als weiteres Kriterium wäre anzuführen:

Je schwächer die Metall-Sauerstoffbindung ist, desto aktiver ist der Katalysator /29/:

a. Verbindungen mit schwacher Metall-Sauerstoff-Bindung



b. Verbindungen mit mittlerer Metall-Sauerstoff-Bindungs-energie (200 - 330 kJ/mol)



c. Verbindungen mit starker Metall-Sauerstoff-Bindung



Kann ein Metall mehrere Oxide bilden, so ist für den Redox-Prozeß die Wahl der Oxidationsstufen von Bedeutung. In der Regel binden die niederen Oxide den Sauerstoff fester als die höheren Oxide. Ein vertretbarer Kompromiß zwischen Aktivität und Selektivität stellen die Verbindungen mit mittlerer Metall-Sauerstoff-Bindungs-energie dar, so daß sie bevorzugt für partielle Oxidationen verwendet werden.

Nachfolgende Abbildung 3 zeigt den Zusammenhang zwischen Selektivität und Acidität bei der Butadien-Oxidation zu MSA /30/:

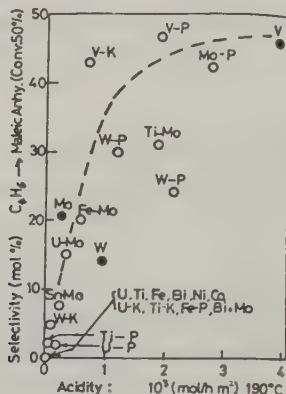


Abb. 3 Selektivität als Funktion der Acidität für die Butadien-Oxidation zu MSA /30/.

Man stellt fest, daß die Selektivität mit der Acidität zunimmt. Nach Ai /31/ ist sogar die Abwesenheit von basischen Zentren bei der Buten-Oxidation zu MSA erforderlich.

Als Ergebnis erhält man folgende Aktivitätsreihen der Oxide für die Butan-Oxidation /11/:

Aktivität für die Bildung von Buten und Butadien:

Co > Mn > Cr > Cu > Ni > Fe > Mo > Bi » Pb > Zn > Cd > Sn > W

basisch

sauer

Aktivität für die Bildung von CO, CO₂ (Totaloxidation):

Co > Cr » Mn > Cu > Fe > Ni > Bi » Pb > Mo > Sn > Cd » Zn > W

Selektivität zu MSA:

Ni > Mo > Co > W > Fe > Zn » Cu » Cd > Sn > Pb » Cr » Bi

Als Konsequenz ergibt sich hieraus ein oxidischer Katalysator, wobei die Basiskomponenten Vanadin (als Übergangselement wichtig für den Redox-Prozeß) und Phosphor sind (s. a. Abb. 3).

1.2.2 Herstellungsverfahren der Katalysatoren

In den U.S. Patenten /32/, /33/, /34/, /35/ wurde eine Gruppe von Vanadin-Phosphor-Katalysatoren beschrieben, die sich bei der Oxidation von n-Butenen zu MSA als sehr wirksam erwiesen haben. Seit der Erteilung dieser grundlegenden Patente wurde eine Vielzahl weiterer Patente für V-P-O-Katalysatoren auch für die Butan-Oxidation veröffentlicht /36/, /37/, /38/. Ein Vanadin-Phosphor-Oxid-(VPO)-Katalysator kann auf mehreren Wegen hergestellt werden: Ein Verfahren, um Katalysatoren zu erhalten, umfaßt die Bildung des V-P-O-Komplexes in Lösung und das Niederschlagen auf einen Träger /39/. Eine durchschnittliche Wertigkeit des Vanadins von weniger als plus fünf wird bevorzugt. Sie kann erhalten werden, indem man entweder zu Beginn eine Vanadinverbindung verwendet, worin das Vanadin eine Wertigkeit von weniger als fünf aufweist (z.B. Vanadylchlorid) oder daß man eine Verbindung wie Vanadin-pentoxid mit Chlorwasserstoffsäure reduziert, um Vanadylchlorid in situ zu bilden.

Die Reduktionsmittel für das Vanadin können sowohl organisch als auch anorganisch sein. Es können Säuren wie Jodwasserstoffsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Apfelsäure, Citronensäure, Ameisensäure und Mischungen davon verwendet werden /39/. Weniger wünschenswert ist Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure(n) /39/. Andere Reduktionsmittel, die eingesetzt werden können, sind Aldehyde wie Formaldehyd und Acetaldehyd, Alkohole wie Pentaerythrit, Diacetonalkohol und Diethanolamin /39/, /40/, /41/. Weitere Reduktionsmittel sind Hydroxylamine, Hydrazin und Stickoxid /42/, /43/ und HCl-Gas /36/. Nach Mount /44/ stört eine größere Menge an Halogenwasserstoffsäure die Bildung eines V-P-O-Komplexes. Eine Zusammenfassung möglicher Lösungs- und Reduktionsmittel kann aus dem Patent von Schneider /36/ mit den zugehörigen MSA-Ausbeuten entnommen werden. Ein geeignetes Medium zur Bildung des V-P-O-Komplexes muß nach seiner Meinung flüssig sein und wenigstens 15 Volumenprozent einer relativ unreaktiven, organischen Verbindung (z.B. 1-Propanol) enthalten. Der Wassergehalt soll unter

20 Volumenprozent liegen. Weiterhin kann man mit einer Inertflüssigkeit (z.B. Hexan) bis zu 85 Volumenprozent verdünnen. Gemäß einem anderen Verfahren /39/ wird eine Lösung der Vanadinkomponente dadurch hergestellt, daß man einen Teil des Reduktionsmittels, wie Oxalsäure und Isopropanol, zu einer Lösung von Phosphorsäure und Wasser gibt und die Mischung auf etwa 50 - 80°C erhitzt. Eine Vanadinverbindung, wie V_2O_5 , wird dieser erhitzten Mischung unter Rühren in Inkrementen zugegeben. Die blaue Lösung zeigt die durchschnittliche Wertigkeit von weniger als fünf von Vanadin an.

In der Literatur findet man zwei verschiedene Möglichkeiten der Katalysator-Präparation:

einmal im wässrigen /45/, /46/, /47/, /48/ und dann im organischen Medium /49/, /50/, /51/.

Als Phosphorquellen können unter anderem Metaphosphorsäure, Triphosphorsäure, Pyrophosphorsäure, Ethylphosphate usw. dienen /52/. Nachdem sich schließlich der V-P-O-Komplex mit einem gewünschten Vanadin zu Phosphorverhältnis von 1 : 1,08 /53/ gebildet hat, konzentriert man die Lösung und gibt weitere Komponenten hinzu. Wenn man einen auf einen Träger niedergeschlagenen Katalysator erhalten will, wird die Konzentrierung der Lösung bei einem bestimmten Grad beendet und ein geeigneter Träger in diese Lösung eingetaucht. Ein Katalysatorträger liefert nicht nur die notwendige Oberfläche, sondern verleiht dem Kontakt auch physikalische Festigkeit und Stabilität. Nach Schneider /36/ soll der fertige Katalysator eine Oberfläche von über 10 m²/g aufweisen. Sehr hilfreiche Träger sind Aluminiumoxid und Siliciumcarbid, ebenso Siliciumdioxidgel /54/.

Die Elemente, die zur Dotierung des V-P-O-Komplexes dienen können, faßt Mc Dermott in seinem Patent /55/ zusammen, das auch eine Beurteilung der Aktivität der verschiedenen Katalysatoren beinhaltet. Hervorragende Selektivität und Ausbeute (92 Gewichtsprozent) an MSA besitzt ein Katalysatortyp, der aus Vanadin, Phosphor, Titan, Zink und Antimon besteht. Die Reihenfolge der Zugabe der Bestandteile des Katalysators spielt nach Kamimura /43/ keine Rolle für die katalytische Wirksamkeit.

Nach Bildung des V-P-O-Komplexes und der möglichen Dotierung mit bestimmten Elementen engt man die Lauge ein. Während Kamimura /43/ vorschlägt, daß man bis zur Trockne eindampft, hält Stefani /53/ es für sinnvoller, das Präzipitat abzufiltrieren, mit Wasser auszuwaschen und es anschließend bei 100°C zu trocknen. Weitere Verfahren findet man in /44/ und /56/.

Als nächster Schritt nach der Trocknung folgt die Zerkleinerung und Kalzinierung. Harrison /57/ aktiviert seinen Katalysator bei 398°C zwei Stunden in Luft. Dann erfolgt ein Temperatursprung auf 500°C. Diese Temperatur hält man 15 Stunden konstant, wobei als Kalzinieratmosphäre Stickstoff mit 13% Sauerstoff verwendet wird. Weitere Kalziniertechniken werden in /53/, /55/, /56/ beschrieben.

Der Einsatz von dotierten Heteropolysäuren wird in /57/ vorgeschlagen. Die oben angeführten Varianten in der Herstellungsvorschrift beziehen sich im wesentlichen auf Festbettkatalysatoren. Hinweise zur Herstellung von Wirbelschichtkatalysatoren findet man in /42/, /43/, /52/, /56/, /58/, /59/.

Als Konsequenz aus der Vielzahl von möglichen Modifikationen in der Herstellungsvorschrift ergibt sich für die eigene Arbeit eine systematische Verbesserung eines Grundkatalysators, wie sie im folgenden Kapitel 2 vorgestellt wird.

2. OPTIMIERUNG VON V-P-O-KATALYSATOREN

2.1 Allgemeiner Teil

2.1.1 Grundstruktur der Präparation und Flußdiagramm zur Optimierung

Ein allgemeines Flußdiagramm für die Herstellung eines Katalysators zeigt (s. Abb. 4), daß das Ziel der Katalysatoroptimierung über eine Strategie zum Erkennen signifikanter Herstellungsvariablen erreicht wird. Ausgangspunkt ist eine allgemeine Herstellungsvorschrift, die das Grundgerüst des Katalysators liefert. Im vorliegenden Fall:

Reduktion von V_2O_5 $\longrightarrow$ Zugabe der Phosphorkomponente $\longrightarrow$ Bildung des V-P-O-Komplexes $\longrightarrow$ Dotierung $\longrightarrow$ Trocknung $\longrightarrow$ Kalzinierung $\longrightarrow$ Formgebung

Begleitet von mechanistischen Überlegungen über die Wirkungsweise eines Kontakts (s. Kap. 1.2.1) sowie der physikalischen Charakterisierung von Katalysatoren werden Modifizierungen der Herstellungsvorschrift derart untersucht, daß man verschiedene Katalysatoren nach einem Versuchsplan herstellt und sie bezüglich ihrer Selektivität und Aktivität testet. Die Signifikanzanalyse liefert dabei die signifikanten Variablen in der Herstellungsvorschrift. Eine wiederholte Anwendung der Strategie führt schließlich zu einem optimalen Katalysator, für den man dann Schätzwerte der kinetischen Parameter mittels sequentieller Versuchsplanung ermittelt. Die anschließende Reaktorsimulation beantwortet die Frage, ob mit diesem Katalysator eine technisch interessante Ausbeute erreicht werden kann. Das Gesamtbild des optimalen Katalysators wird abschließend durch die Untersuchung seines Standzeitverhaltens vervollständigt.

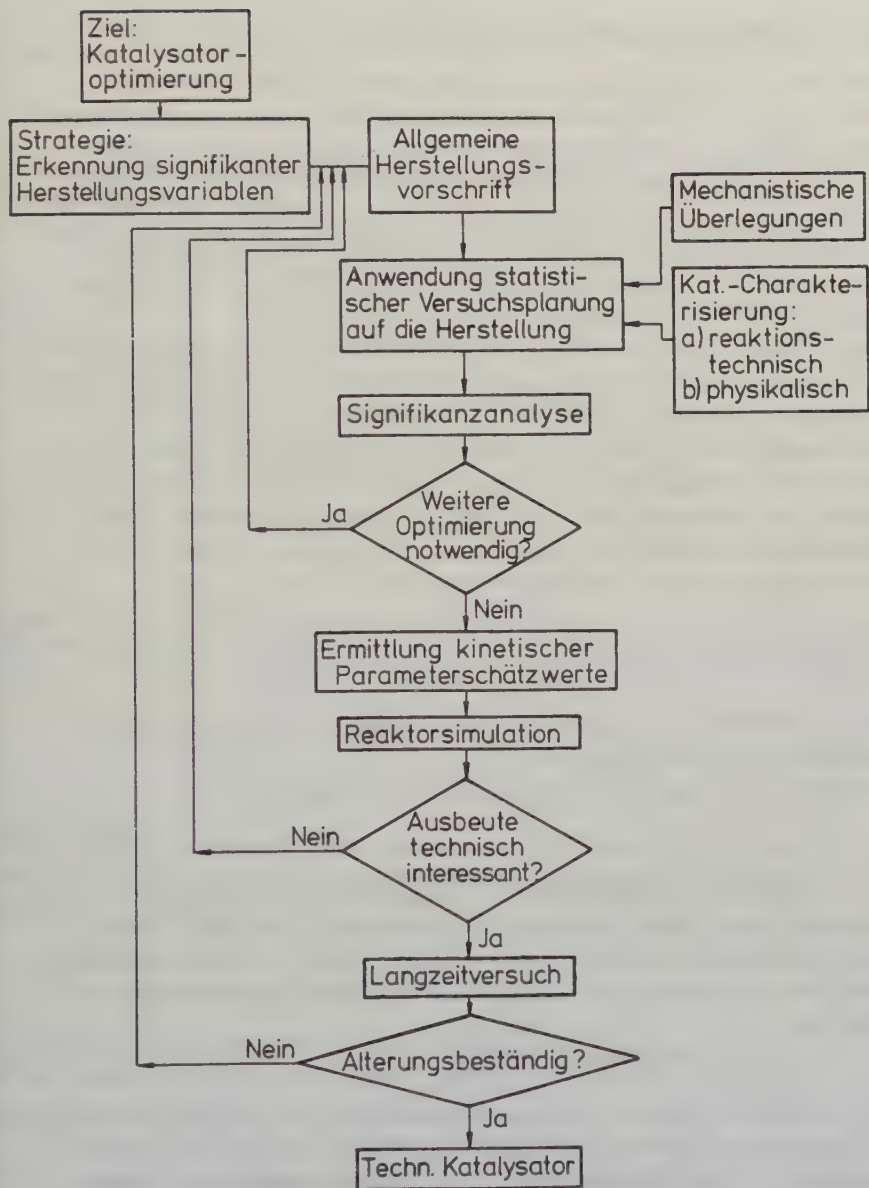


Abb. 4 Flußdiagramm zur Katalysatoroptimierung

2.1.2 Statistische Versuchsplanung und Signifikanzanalyse

In der Regel ist von vornherein nicht bekannt, welche der möglichen Herstellungsvariablen signifikant für eine interessierende Antwortgröße (z.B. Selektivität zu MSA) sind. Die Aufgabe besteht also darin, durch geeignete Methoden solche signifikanten Einflußgrößen vom "Rauschhintergrund" der restlichen Variablen zu trennen und zu identifizieren. In dieser Arbeit wird hierzu die statistische Versuchsplanung mit anschließender Signifikanzanalyse /60/, /61/ verwendet (s.a. S. 16):

Dabei kann mit n Versuchen der Einfluß von $n - 1$ Variablen untersucht werden. Dafür werden die Herstellungsvariablen jeweils auf ein oberes (+) und ein unteres (-) Niveau eingestellt. Die Zusammenfassung aller Variablen ergibt die sogenannte Planmatrix $\underline{P}$. Das Ziel der Untersuchung ist es, einen mathematischen Ausdruck zwischen der Antwortgröße η und den p interessierenden, d.h. signifikanten Variablen x_j zu finden. Für diesen Zusammenhang wird ein empirisches, lineares Modell postuliert:

$$\eta = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \dots \beta_j \cdot x_j + \dots \beta_p \cdot x_p \quad \text{für } i = 1 \dots n \text{ Versuche (1)} \\ n \geq p$$

Lineare Modelle sind dadurch gekennzeichnet, daß in ihnen die Parameter β_j linear eingehen.

Da die Versuchsergebnisse fehlerbehaftet sind, also

$$y = \eta + \varepsilon \quad (2)$$

gilt, können nur Schätzwerte für die unbekannten Parameter (gekennzeichnet durch griechische Buchstaben) ermittelt werden. Diese Schätzwerte (gekennzeichnet durch entsprechende lateinische Buchstaben) werden durch Minimierung der Fehlerquadratsumme bestimmt zu

$$\underline{a} = (\underline{F}^T \cdot \underline{F})^{-1} \cdot \underline{F}^T \cdot \underline{y} \quad (3)$$

Hierbei hat der Vektor der Parameterschätzwerte $\underline{a}$ die Dimension p , der Vektor der Beobachtungen $\underline{y}$ die Dimension n und die Berechnungsmatrix $\underline{F}$ die Dimension $n \times p$. Die Berechnungsmatrix $\underline{F}$ erhält man, indem man vor die erste Spalte der Planmatrix $\underline{P}$ eine Spalte schreibt, die nur aus Plus-Elementen besteht (Niveau der Scheinvariablen x_{i0}).

Hat man nach Gl. (3) die Parameterschätzwerte ermittelt, so kann mit der Regressionsgleichung

$$\hat{y} = a_0 + a_1 \cdot x_1 + \dots a_j \cdot x_j + \dots a_p \cdot x_p \quad (4)$$

ein Schätzwert $\hat{y}$ für die interessierende abhängige Variable η angegeben werden.

Nun kann geprüft werden, ob alle als wesentlich erachteten Terme des Modells signifikant sind. Dies geschieht mit Hilfe eines F-Tests /60/. Der entsprechende Term ist signifikant und im Modell zu belassen, wenn sein Varianzverhältnis v_1 größer als ein F-Wert mit den Freiheitsgraden 1, k ist.

Das Varianzverhältnis v_1 wird in diesem speziellen Fall aus der Anzahl der Parameter p, den Parameterschätzwerten a_i und dem mittleren Streuungsquadrat $\bar{s}_R^2$ folgendermaßen ermittelt /60/:

$$v_1 = \frac{p \cdot a_i^2}{\bar{s}_R^2} \quad (5)$$

Das mittlere Streuungsquadrat $\bar{s}_R^2$ als Schätzwert für die Fehlervarianz σ^2 erhält man durch Heranziehen der k kleinsten Parameterschätzwerte /60/:

$$\bar{s}_R^2 = \frac{\sum_{h=1}^k n \cdot a_h^2}{k} \quad (6)$$

Ob die Zusammenfassung der k kleinsten Parameterschätzwerte zulässig ist, läßt sich mit dem Bartlett-Kriterium testen /62/. Dazu bildet man die Größe

$$M = k \cdot \ln \bar{s}_R^2 - \sum_{h=1}^k \ln s_{R,h}^2 \quad (7)$$

und vergleicht sie mit kritischen Werten, die von Nair /63/ errechnet und tabelliert wurden (s. Tab. 1).

Tabelle 1: Kritische Werte für M nach Nair /63/

k	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\gamma = 0.95$	5,1	7,7	10,0	12,0	14,1	15,9	17,9	19,6	21,3
$\gamma = 0.99$	8,3	11,5	14,0	16,5	18,9	21,0	23,1	25,2	27,2

Ist $M < M_{\text{krit}}$, dann ist die Zusammenfassung $\bar{s}_R^2$ statthaft.

Bei dieser Vorgehensweise wird allerdings angenommen, daß die erklärte Variation $Q_{S_R} = \sum_{i=1}^n \hat{y}_i^2$ so zerlegt werden kann, daß jedem Term des Modells ein bestimmter Anteil an Q_{S_R} zugeordnet werden kann.

Weitere Methoden /61/, um signifikante Einflußgrößen zu ermitteln, sind z.B. :

1. eine Varianzanalyse, bei der die Signifikanz einer Einflußgröße durch deren Anteil an der Varianz der Zielgröße bestimmt wird;
2. die Bestimmung des Anteils am mathematischen Erwartungswert der Zielgröße mit Hilfe von
 - a. gesättigten Teilfaktorplänen /60/, wobei vorausgesetzt wird, daß nur lineare Effekte vorliegen.
 - b. gesättigten Plackett-Burman-Versuchsplänen /81/, bei denen ebenfalls angenommen wird, daß nur lineare Effekte auftreten.
3. die Zufalls-Balance-Methode /61/, die angewendet werden kann, wenn die zu prüfenden Einflußgrößen nicht alle signifikant sind. Das Ziel der Experimente nach der Zufalls-Balance-Methode besteht darin, die Faktoren ihrem Einflußgrad nach zu ordnen und das Modell so zu zerlegen, daß es nur noch die signifikanten Faktoren enthält.
4. die Durchführung von Expertenbefragungen (= Know How) mit dem Ziel, die möglichen Faktoren ihrem Einflußgrad nach zu ordnen.

2.2 Experimentelle Vorgehensweise

2.2.1 Herstellungsvorschrift des Ausgangskatalysators

Ausgangspunkt der Katalysatoroptimierung war ein V-P-O-Katalysator /64/, der nach folgender Vorschrift hergestellt wurde:

13,44 g V_2O_5 wird in rauchender Salzsäure (35%ig) aufgelöst und 100 Minuten reduziert. Die erhaltene Lösung wird mit 19,46 g

konzentrierter Phosphorsäure (85%ig) 1 Stunde lang gekocht. Das in der Lösung enthaltene Wasser wird durch Eindampfen (4 Stunden bei 100°C im Sandbad) entfernt. Das feuchte Produkt wird anschließend 6 Stunden lang bei 500°C unter N₂-Atmosphäre kalziniert. Die Farbe des erhaltenen Katalysators ist grün, das Verhältnis von vier- zu fünfwertigem Vanadin beträgt 0,884. Die physikalischen Daten des Katalysators lauten:

$$\rho_p = 1860 \text{ kg/m}^3, S_g = 7,80 \text{ m}^2/\text{g}, \lambda_p = 5,07 \cdot 10^{-4} \text{ kJ/m s K}, \varepsilon_p = 0,52.$$

2.2.2 Typischer Versuchsplan bei der Katalysatoroptimierung

Beispielhaft soll aus einer Reihe von nacheinander abgearbeiteten Versuchsplänen (s.a. A3) die Vorgehensweise zur systematischen Entwicklung eines optimalen Katalysators für die MSA-Synthese mit Hilfe von Teilfaktorplänen (s. 2a, S. 16) demonstriert werden.

Der Vorteil mehrerer kleiner Versuchspläne gegenüber einem großen Gesamtplan besteht darin, daß man schneller die signifikanten Herstellungsvariablen ermittelt. Diese Informationen werden bei der Aufstellung des nächsten Versuchsplans berücksichtigt, d.h. der Bezugskatalysator, dessen Herstellungsvorschrift nach dem jeweiligen Versuchsplan modifiziert wird, wechselt mit zunehmender Versuchsplanung (s. A 3).

Der typische Versuchsplan (s. Abb. 5) zeigt, daß folgende Modifizierungen in der Herstellungsvorschrift gewählt wurden: Der Einsatz von kristalliner Phosphorsäure (x₆), wobei das "hohe" oder "tiefe" Niveau eingesetzt bzw. nicht eingesetzt bedeutet. Weiterhin wurde das Reduktionsmedium variiert (x₁₂, x₁₃, x₁₄), um den Einfluß von Wasser auf die Katalysatorleistung zu klären.

Mit vierwertigem statt fünfwertigem Vanadin (x₁₅) als Einsatzmaterial sollte die These überprüft werden, ob niedrige Wertigkeitsstufen für einen selektiven Katalysator verantwortlich sind, wobei jedoch auch V⁵⁺ für eine entsprechende Aktivität vorhanden

sein muß.

Mit dem Zusatz von Aluminiumoxid (x_{16}) wurde die spez. Oberfläche verändert.

Die drei Modifizierungen der Dotierung (x_{17} bis x_{18}) wurden aus mechanistischen Überlegungen gewählt (s. Kap. 1.2.1). Dabei wurde davon ausgegangen, daß die Reaktion aus zwei Hauptschritten besteht:

- der oxidativen Dehydrierung von Butan und
- der Oxidation zu MSA

Für die oxidative Dehydrierung wird Nickel als das Element mit der höchsten Selektivität angesehen /11/. Cobalt soll die höchste Aktivität für die Dehydrierung und die Bildung von CO und CO_2 besitzen /11/. Molybdän liegt in der Selektivitätsreihe zwischen den Elementen Nickel und Cobalt /11/.

Neun verschiedene Katalysator-Präparationen wurden entsprechend dem Versuchsplan hergestellt, wie er durch die Flanmatrix der Abbildung 5 charakterisiert wird. Dabei bedeutet z.B., daß bei Katalysator Nr. 1 eine hohe Phosphorsäurekonzentration gewählt wurde und daß die anderen Modifizierungen nicht verwendet worden sind. Beim letzten Katalysator Nr. 9 wurde neben dem Einsatz einer hohen Phosphorsäurekonzentration noch Cobalt dotiert.

Modifizierungen in der Herstellungsvorschrift

■ Variable	Niveau	
	(+)	(-)
x ₆ hohle Phosphorsäurekonzentration	eingesetzt	nicht eingesetzt
x ₁₂ Oxalsäure/Methanol/HCl-Gas	"	"
x ₁₃ Oxalsäure/Ethanol	"	"
x ₁₄ NH ₄ OH/Hydroxylamin; H ₂ O durch Azeotropdestillation mit Ethanol/ Benzol-Gemisch entfernt	"	"
x ₁₅ statt V ⁵⁺ Einsatz von V ⁴⁺	"	"
x ₁₆ Zusatz von Al ₂ O ₃	ja	nein
x ₁₇ 1.Modifikation der Dotierung: Ni	"	"
x ₁₈ 2.Modifikation der Dotierung: Mo (5 Gew.-%)	"	"
x ₁₉ 3.Modifikation der Dotierung: Co	"	"

Planmatrix:

	Variable	x ₆	x ₁₂	x ₁₃	x ₁₄	x ₁₅	x ₁₆	x ₁₇	x ₁₈	x ₁₉
Kat.-Nr.										
1		+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
2		-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
3		-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
4		-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1
5		-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1
6		+1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1
7		+1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1
8		+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	-1
9		+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1

Abb. 5: Typischer Versuchsplan bei der Katalysatoroptimierung

2.2.3 Reaktionstechnische Charakterisierung der Katalysatoren des Versuchsplans

Im Labormaßstab werden die reaktionstechnischen Grundlagen insbesondere auf der Basis von Versuchen im Pulsreaktor, im gradientenfreien Reaktor und im Integralreaktor erarbeitet:

Der Pulsreaktor ermöglicht eine schnelle Aussage über Produktspektrum und Leistungsfähigkeit von Katalysatoren.

Der prinzipielle Vorteil des gradientenfreien Reaktors besteht in der einfachen und genauen Ermittlung der Stoffänderungsgeschwindigkeiten, die zur Beurteilung des Leistungsvermögens der hergestellten Katalysatoren herangezogen werden. Auch zur Aufklärung der Prozeßkinetik, also zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeiten und der kinetischen Parameterschätzwerte, hat sich der Differential-Kreislaufreaktor bewährt.

In Ergänzung dazu ist eine Erprobung unter den nichtidealen Bedingungen im Integralreaktor zweckmäßig, da hier die reaktionskinetischen Vorgänge simultan mit denen des Stoff- und Wärmetransports ablaufen, wodurch sich erfahrungsgemäß die Katalysatorleistung verschlechtert. Weiterhin kann im Integralreaktor das Standzeitverhalten der Katalysatoren untersucht werden.

Die experimentelle Untersuchung der verschiedenen Katalysatoren - entsprechend dem typischen Versuchsplan von Kapitel 2.2.2 - wurde in einem Differential-Kreislaufreaktor (s. Kap. 3.1.2.1) durchgeführt und führte zu folgendem Ergebnis (vgl. a. A3): Bei der Auftragung von Butan-Umsatz und Selektivität zu MSA für die einzelnen Katalysatoren zeigt Katalysator Nr. 1 die jeweils besten Werte (s. Abb. 6).

Katalysator Nr. 5 (vier- statt fünfwertiges Vanadin als Einsatzstoff) zeigt deutlich eine hohe MSA-Selektivität ($S = 53\%$), jedoch eine geringe Aktivität. Dies bedeutet, daß für den Umsatz von Butan die höheren Wertigkeitsstufen des Vanadins verantwortlich sind.

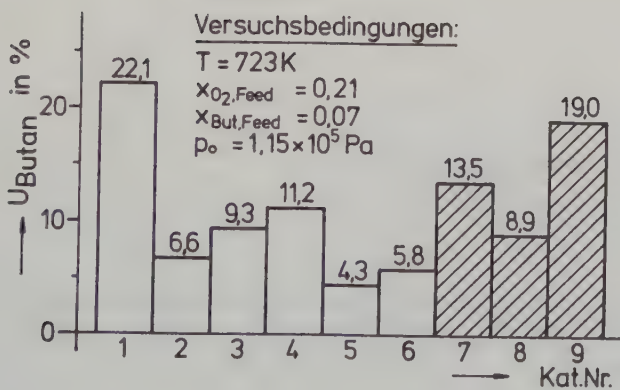
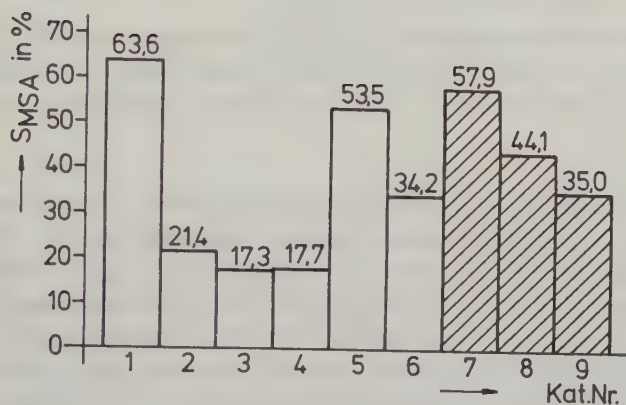


Abb. 6 Reaktionstechnische Charakterisierung der Katalysatoren aus dem Versuchsplan

Mit den letzten drei Katalysatoren Nr. 7, 8 und 9 werden sehr schön qualitative Literaturangaben /18/ (s. S. 8) quantitativ bestätigt. Mit Nickel als Dotierung wird eine gute Selektivität (58%) bei einem mittleren Umsatz erzielt, während auf der anderen Seite Cobalt für eine hohe Aktivität bei einer niedrigen Selektivität (35%) verantwortlich ist.

Die anderen Variablen tragen nicht zur Leistungssteigerung des Katalysators bei, sind also wohl nicht signifikant. Alle Katalysatoren wurden unter den gleichen Bedingungen getestet (vgl. Abb. 6).

Ob diese Punktinformation repräsentativen Charakter hat, muß durch Variation der Versuchsbedingungen überprüft werden. Ein Umsatz-Selektivitäts-Diagramm mit der Temperatur als wichtigste Variable zeigt die experimentell ermittelten Kurvenverläufe (s. Abb. 7). Der optimierte Katalysator Nr. 1 ist über den gesamten Temperatur-Bereich besser als der Ausgangskatalysator. Die Leistungsunterschiede werden besonders bei tiefen Temperaturen deutlich.

Versuchsbedingungen:

$$x_{O_2, \text{Feed}} = 0,21$$

$$x_{\text{ButFeed}} = 0,10$$

$$p_o = 1,15 \times 10^5 \text{ Pa}$$

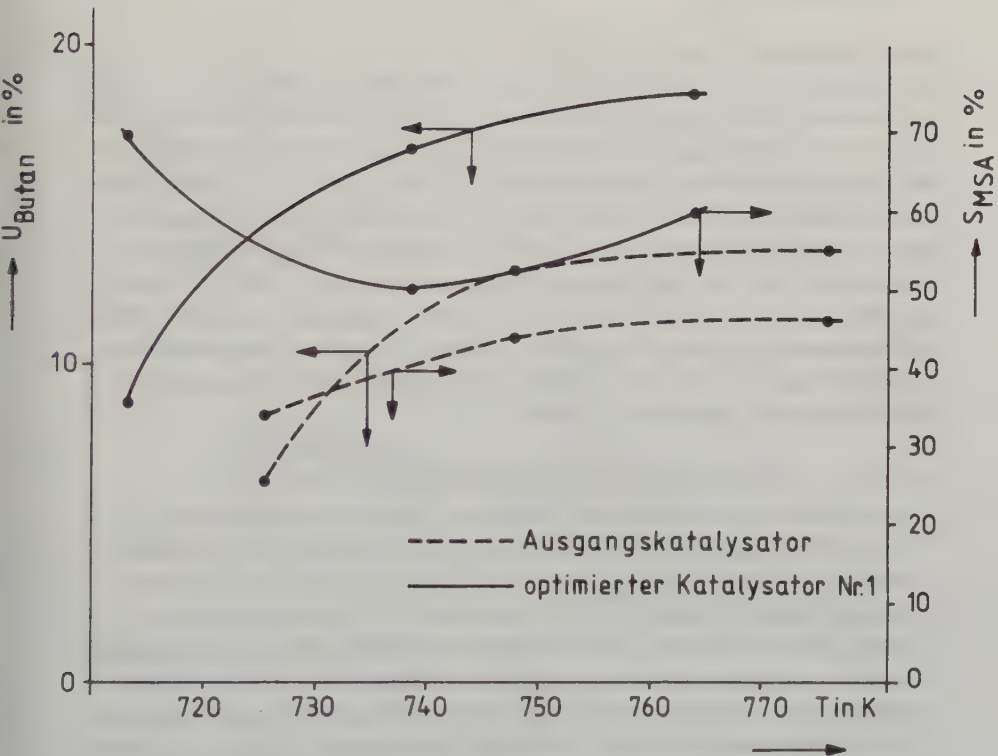


Abb. 7 Umsatz und Selektivität zweier Katalysatoren als Funktion der Reaktionstemperatur

2.2.4 Analyse der Katalysatoren mittels physikalisch-chemischer Methoden

Im Rahmen von systematischen Veränderungen in der Herstellungsvorschrift erweist sich die parallele Untersuchung bezüglich der Eigenschaften der jeweils hergestellten und getesteten Katalysatoren oft als hilfreich.

Dabei wurden folgende Methoden eingesetzt:

- Oberflächenanalytische Methoden
- Volumenmethoden

Oberflächenanalytische Methoden

Nach gängiger Vorstellung findet die heterogene Katalyse an Festkörperoberflächen statt (Ausnahme: Liquid Supported Catalyst (LSC)). Da die obersten Atomlagen häufig eine andere Zusammensetzung als das Katalysatorpellet aufweisen /65/ - es können sich Promotoren, Inhibitoren oder Katalysator-Gifte an der Oberfläche anlagern - benötigt man zum Verständnis der heterogenen Katalyse Informationen über Art und Aufbau der obersten Atomlagen. Das Prinzip der verschiedenen Methoden zur Oberflächenanalyse und ihre praktische Anwendung ist in mehreren Artikeln und Monographien dargestellt (z.B. /66/, /67/, /68/). In dieser Arbeit konnten folgende Methoden angewendet werden:

- Elektronen-Spektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA)
In der Photoelektronenspektroskopie, deren Grundlage der Photo- und Auger-Effekt sind, wird zur Anregung mit Röntgenstrahlung (hier Al - K_{α} (1486,6 eV)) gearbeitet. Die durch den Photoeffekt losgelösten Elektronen der inneren Schalen eines Atoms verlassen das Atom mit einer für das emittierende Niveau charakteristischen kinetischen Energie. Das in einem angeregten, einfach ionisierten Zustand verbleibende Atom kann durch Elektronenübergang aus einer kernfernen Schale relaxieren.

Der Relaxationsprozeß führt zum Auger-Effekt und zur Röntgen-Fluoreszenz. Im ESCA-Spektrometer wird die Energieverteilung aller unter dem Einfluß der Röntgenstrahlung entstandenen Elektronen gemessen (s. Abb. 8). Außer dem Elementnachweis bietet ESCA die Möglichkeit, den Bindungszustand von Vanadin qualitativ zu untersuchen.

Die Informationstiefe beträgt ca. $200 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

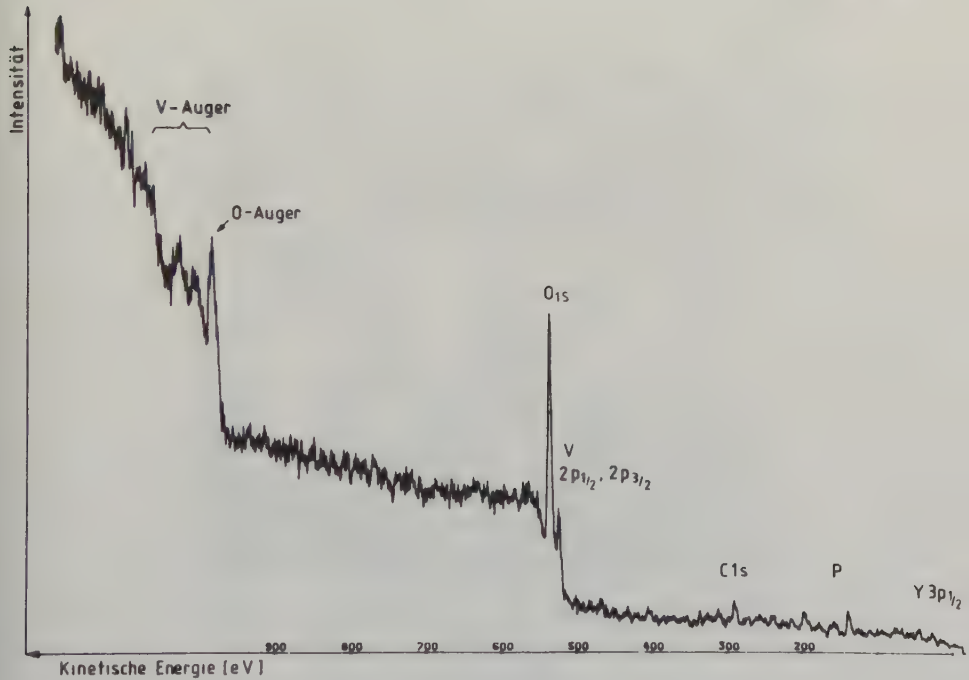


Abb. 8 ESCA-Spektrum von Kat. Nr. 1

- Sekundärionen-Massen-Spektrometrie (SIMS)

In der SIMS analysiert man Massen von positiven und negativen Ionen, die unter dem Einfluß eines Primärionenstrahls (positive Argon-Ionen) von der Probe emittiert werden. Die Energie der Primärionen liegt zwischen 1 und 10 keV. Das gemessene Sekundärionen-Massenspektrum läßt Rückschlüsse auf die Elementverteilung an der Katalysatoroberfläche zu (s. Abb. 9).

Die Informationstiefe beträgt ca. $10 \cdot 10^{-10}$ m, ist also geringer als bei ESCA.

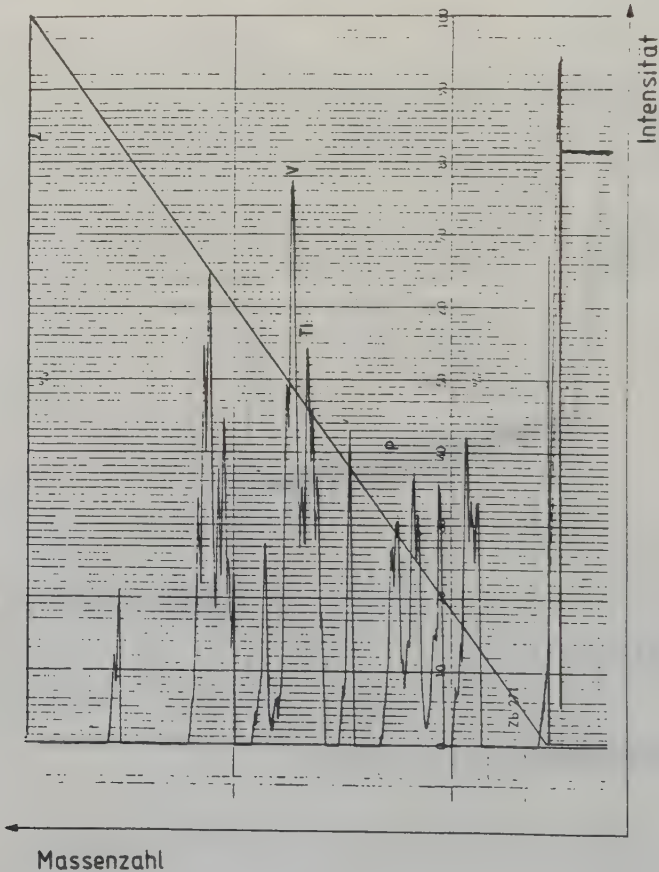


Abb. 9 Positives SIMS-Spektrum von Katalysator Nr. 1

- Rasterelektronenmikroskopie mit Röntgenstrahl-Analyse (EDAX)
Bei dieser mikroskopischen Technik wird die Röntgenstrahlung analysiert, die als Folge der Ionisierung von einzelnen Elementen mit einem Elektronenstrahl auftritt (EDAX = Energy Dispersive Analysis of X-Ray). Mit dem Rasterelektronenmikroskop erhält man neben der Kristallitgröße (s. Abb. 10) die Elementverteilung (s. Abb. 11), die auch quantitativ ausgewertet werden kann.

Die Informationstiefe beträgt hier ca. $2 \cdot 10^{-6}$ m.



Abb. 10 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Katalysator Nr. 1 (2000-fache Vergrößerung)

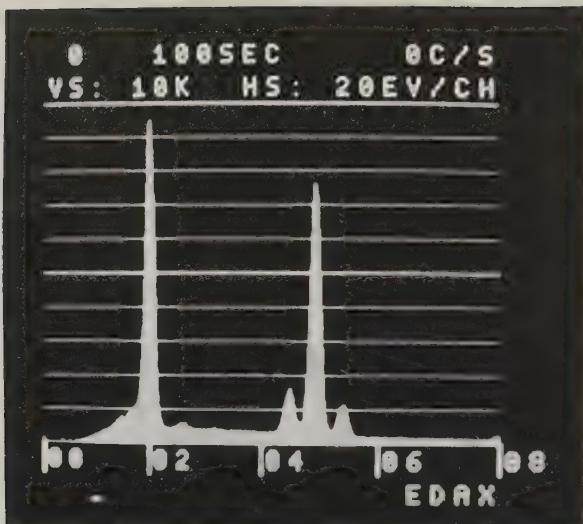


Abb. 11 Charakteristische Röntgenstrahlung der Elemente an der Oberfläche (typisches Punktspektrum)

Bei dieser EDAX-Aufnahme ist das Element Phosphor der linke Peak, dann folgen Titan und Vanadin (2 Peaks aufgrund der α - und β -Strahlung).

Der Nachteil der vorgestellten Methoden besteht darin, daß ein hoher apparativer Aufwand und zudem Hochvakuum erforderlich ist. Auf der anderen Seite sind folgende Bestimmungen relativ einfach und zum größten Teil unter Reaktionsbedingungen durchführbar:

- Temperaturprogrammierte Desorption (TPD)

Mittels TPD wurde der optimierte Katalysator Nr. 22 untersucht und dabei festgestellt, daß im Temperaturbereich zwischen 30° und 500°C Butan nicht adsorbiert wird. Bei einer Adsorptionstemperatur von 500°C verliert der Katalysator an Gewicht, d.h. er wird durch die schwache Base Butan reduziert. Mit Sauerstoff in Helium erhält man ebenfalls keine Adsorption bei Temperaturen zwischen 30° und 300°C . Bei 500°C stellt man eine stetige Gewichtszunahme des Katalysators fest, wobei der Sauerstoff in dem Gitter aufgenommen wird. Eine Desorption ist wie bei Butan

nicht feststellbar.

Mit NH_3 und CO_2 als Adsorptiv wurde ermittelt, daß der Katalysator nur über acide Zentren ($\cong 4,8 \text{ mg NH}_3/\text{g Katalysator}$) verfügt.

- Differentialthermogravimetrie

Ziel dieser Messungen war es, Aussagen über die Veränderung der Katalysatorstruktur unter Reaktionsbedingungen machen zu können. Zur experimentellen Durchführung wurden ca. 60 mg des optimierten Kontakts Nr. 22 bei 450°C abwechselnd mit Oxidations- (Sauerstoff) und Reduktionsmittel (Butan) umströmt. Die Gewichtsänderung wurde durch eine Mikrowaage registriert. Wie man aus Abb. 12 ersieht, sind die Oxidations- und Reduktionsphasen reproduzierbar. Geht man von der Annahme aus, daß der Anfangszustand des Katalysators bei den Redox-Versuchen identisch ist mit dem bei der naßchemischen Analyse, so kann man aus dem notwendigen Sauerstoffbedarf bei der Oxidation und der Katalysator-Einwaage die Vanadin-Wertigkeitsstufen (nämlich +4,1 und +3,7) ermitteln.

Einwaage 57,32 mg
Gegengewicht 50 mg
Temperatur 723 K

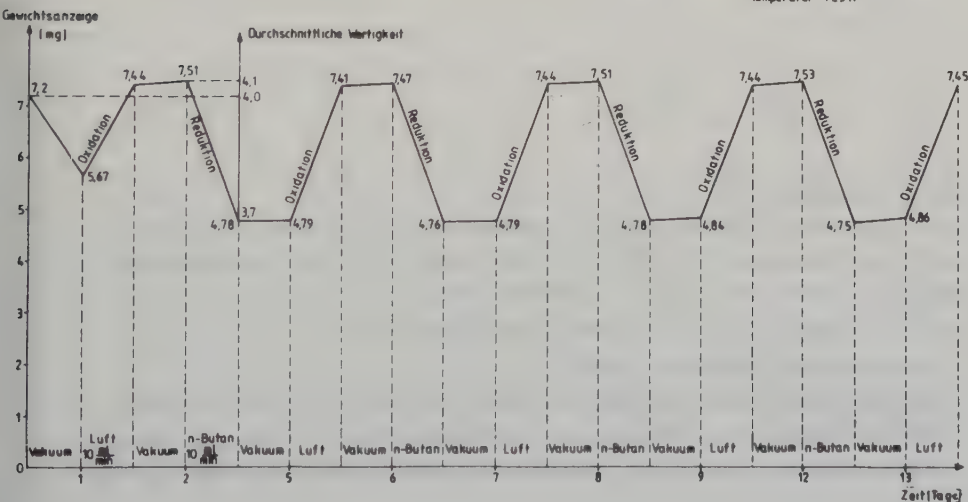


Abb. 12 Oxidations (O_2)- und Reduktionsverhalten (Butan) des Katalysators

Zum dynamischen Ablauf der Versuche ist zu bemerken, daß die Reduktionsgeschwindigkeit mit Butan am Anfang (7,88 mg Gewichtsänderung/h) schneller ist als die Oxidationsgeschwindigkeit mit Luft (0,44 mg Gewichtsänderung/h $\hat{=}$ $2,7 \cdot 10^{-7}$ kmol O_2 /s kg Kat.). Im stationären Zustand laufen natürlich Oxidation und Reduktion mit der gleichen Geschwindigkeit ab. Die Reduktion ist also sicher nicht der limitierende Schritt der Reaktion, wie ein Vergleich mit der Geschwindigkeit der Hauptreaktion ($\approx 3 \cdot 10^{-7}$ kmol/s, kg Kat.; ermittelt aus den kinetischen Parameterschätzwerten von Kap. 3.1.3.1) zeigt.

- Als letzte, einfach durchzuführende Oberflächenmethode sei noch die Bestimmung der Katalysatoroberfläche (BET) und der Porenradienverteilung erwähnt, die nach dem Meßprinzip der Tieftemperaturadsorption mit N_2 (nach der Druckausgleichsmethode) und der Quecksilberporosimetrie arbeitet (s. Tab. 2).

Tabelle 2: Physikalische Daten des optimierten Katalysators Nr. 22

spez. Oberfläche in m^2/g	$\bar{r}_{\text{Mikro}}$ in $10^{-10} m$	$\bar{r}_{\text{Makro}}$ in $10^{-10} m$	spez. Porenvol. (Hg) in $10^{-6} m^3/kg$	spez. Porenvol. (He) in $10^{-6} m^3/kg$	S_{wahr} in $10^3 kg/m^3$	ϵ_p -
18,3	8,5	720	292	374	3,11	0,54

Volumenmethoden

Neben Informationen über die Zusammensetzung der obersten Atomlagen des Katalysators interessieren natürlich auch Informationen über den Aufbau der tiefer liegenden Schichten (s. Kap. 3.2.2.2) und Mittelwerte über das gesamte Katalysatorpellet:

- Elektronenspinresonanz (ESR)

Bei der Elektronenspinresonanz arbeitet man mit einem starken äußeren Magnetfeld (Frequenzen im GHz-Bereich), wobei die Feldstärke variiert wird. Der Anwendungsbereich der ESR-Spektroskopie

ist beschränkt auf paramagnetische Substanzen (hier Ti^{3+} , V^{4+} und V^{2+}). Das durch die einzelnen, ungepaarten Elektronen erzeugte Magnetfeld tritt in Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld, so daß bei bestimmten Feldstärken Absorption eintritt (s. Abb. 13).

ESR:

Microwave Frequency	9,32 GHz
Modulator/Receiver	
Frequency	100 kHz
Field Modulation Intensity	0,5 Gpp
Gain	$1,25 \times 10^3$
Time Constant	0,2 sec

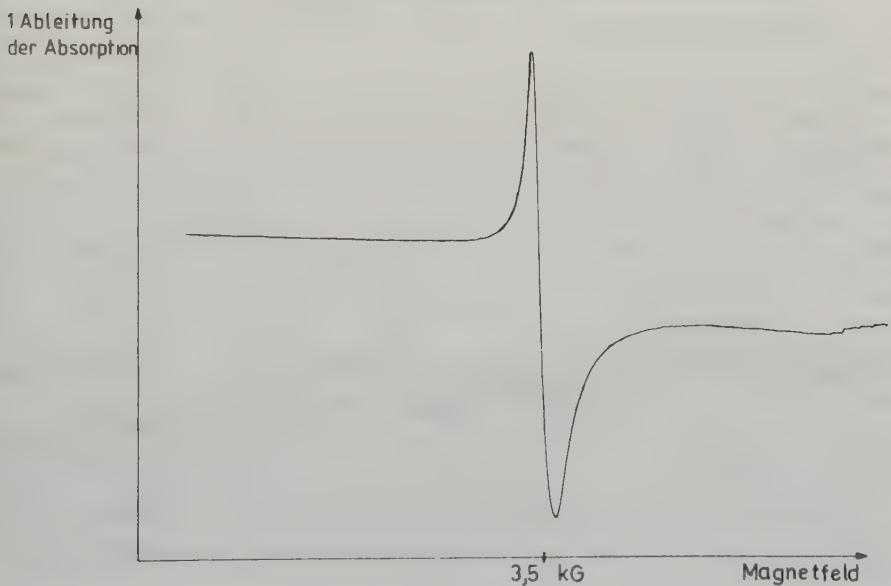


Abb. 13 ESR-Spektrum von Katalysator Nr. 1

Als Ergebnis der Messungen erhält man, daß die Intensität des ESR-Signals kontinuierlich mit der MSA-Ausbeute zunimmt. Die Zunahme der Intensität ist mit einer Abnahme der durchschnittlichen Wertigkeit verbunden, d.h. die höchste Wertigkeitsstufe des Vanadins trägt nicht zur Selektivität bei.

- Röntgenstrukturanalyse

Bei der Röntgenstrukturanalyse wurde Chrom- K_{α} -Strahlung mit $\lambda = 2,2909 \cdot 10^{-10}$ m verwendet. Als grundlegende Gleichung gilt hier die Bragg'sche Beziehung:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (8)$$

wobei n Beugungsordnungen (ganzes Vielfaches von 1)

λ Wellenlänge in 10^{-10} m (Å)

d Netzebenenabstand in 10^{-10} m (Å)

θ Einfallswinkel

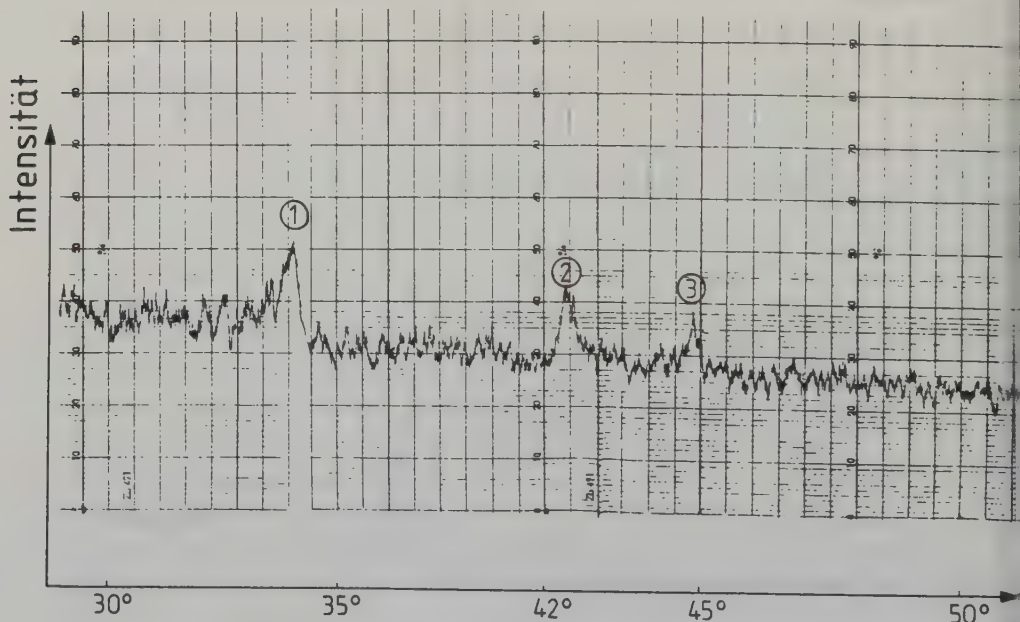


Abb. 14 Röntgenbeugungsdiagramm von Katalysator Nr. 1

Als Ergebnis von wiederholten Röntgenstruktur-Analysen erhält man, daß V-P-O-Katalysatoren aus wässrigem Medium nur wenig kristalline Bereiche enthalten. Dennoch konnte für den optimierten Katalysator Nr. 22 eine β -Phase identifiziert werden (s. Tab.3):

Tabelle 3: Netzebenenabstände der β -Phase

d in $10^{-10} \text{ m}(\text{\AA})$	Eigene Messung (Kat.Nr.22)	3,90	3,16	3,00	2,61	-
	β -Phase nach /69/	3,87	3,14	2,98	2,66	2,44 sehr schwach

Die identifizierte β -Phase, die verantwortlich für hohe MSA-Selektivität sein soll, hat nach Trifiro et al. /70/ eine $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ -P-O-Kristallstruktur, wobei die V^{4+} enthaltende Phase ein Tripolyphosphat sein soll. Nach Bordes /71/ soll es sich um $(\text{VO})_2 \text{P}_2\text{O}_7$ handeln.

- Den aufwendigen Bestimmungsmethoden Elektronenspinresonanz und Röntgenstrukturanalyse stehen die einfache Ermittlung der Wertigkeit des Vanadins mittels naßchemischer Analyse und UV-Spektrophotometrie gegenüber (zur Arbeitsvorschrift s. A2). Als Ergebnis erhält man für Katalysator Nr. 1:

$[\text{V}^{5+}]$	:	0 %	
$[\text{V}^{4+}]$	:	85 %	durchschnittliche Wertigkeit : 3,9
$[\text{V}^{3+}]$	:	15 %	

Aus der Bestimmung der Vanadin-Wertigkeiten von 20 verschiedenen Katalysatoren geht hervor, daß ein guter Katalysator eine niedrige mittlere Wertigkeit (≤ 4) besitzt.

2.3 Ergebnis

2.3.1 Signifikante Herstellungsvariablen am Ende der Versuchsplanung

Neben den qualitativen Befunden des letzten Abschnitts liefert die quantitative Signifikanzanalyse die signifikanten Variablen in der Herstellungsvorschrift. Um den quantitativen Einfluß der einzelnen Variablen auf den Bildungsgrad von MSA (= Zielgröße) zu prüfen, wird aus den Meßergebnissen der verschiedenen Katalysatoren (ermittelt mit der Kreislaufapparatur) eine vorläufige, empirische Regressionsgleichung aufgestellt:

$$\begin{aligned} B_{MSA} = & -7,045 + 7,025 \cdot x_6 + 0,705 \cdot x_{12} + 0,805 \cdot x_{13} \\ & + 0,99 \cdot x_{14} + 1,16 \cdot x_{15} - 6,04 \cdot x_{16} - 3,105 \cdot x_{17} \\ & - 5,06 \cdot x_{18} - 3,525 \cdot x_{19} \end{aligned} \quad (9)$$

Aus der Regressionsgleichung ist ersichtlich, auf welche Niveaus die Variablen - entsprechend ihren Vorfaktoren - gesetzt werden müssen, um die Ausbeute zu erhöhen. Aus dieser Gleichung (9) folgt aber nicht der Bildungsgrad für bestimmte Werte der Variablen (z.B. $x_{16} = 0,56$), da es sich hierbei neben kontinuierlichen Variablen (z.B. Phosphorsäurekonzentration) auch um diskrete Variablen (z.B. Träger eingesetzt bzw. nicht eingesetzt) handelt.

Nun kann geprüft werden, ob alle als wesentlich erachteten Terme des Modells signifikant sind. Dies geschieht mit Hilfe eines F-Tests. Der entsprechende Term ist signifikant und im Modell zu belassen, wenn sein Varianzverhältnis v_1 größer als ein F-Wert mit den Freiheitsgraden $1, k$ ist; das mittlere Streuungsquadrat $\bar{s}_R^2$ wird durch Heranziehen der k kleinsten, nicht signifikanten Parameter ($x_{12}, x_{13}, x_{14}, x_{15}, x_{17}, x_{19}$) abgeschätzt:

$$\begin{aligned} \bar{s}_R^2 &= \frac{10 \cdot [(0,705)^2 + (0,805)^2 + (0,99)^2 + (1,16)^2 + (3,105)^2 + (3,525)^2]}{6} \quad (10) \\ &= 42,56 \end{aligned}$$

Somit ergibt sich z.B. für die Variable x_6 :

$$v_6 = \frac{10 \cdot (7,025)^2}{42,56} = 11,59 > 5,99 = F_{0,95}(1,6) \quad (11)$$

In unserem Fall sind die Variablen x_0 , x_6 , x_{16} und x_{18} signifikant (s. Abb. 15).

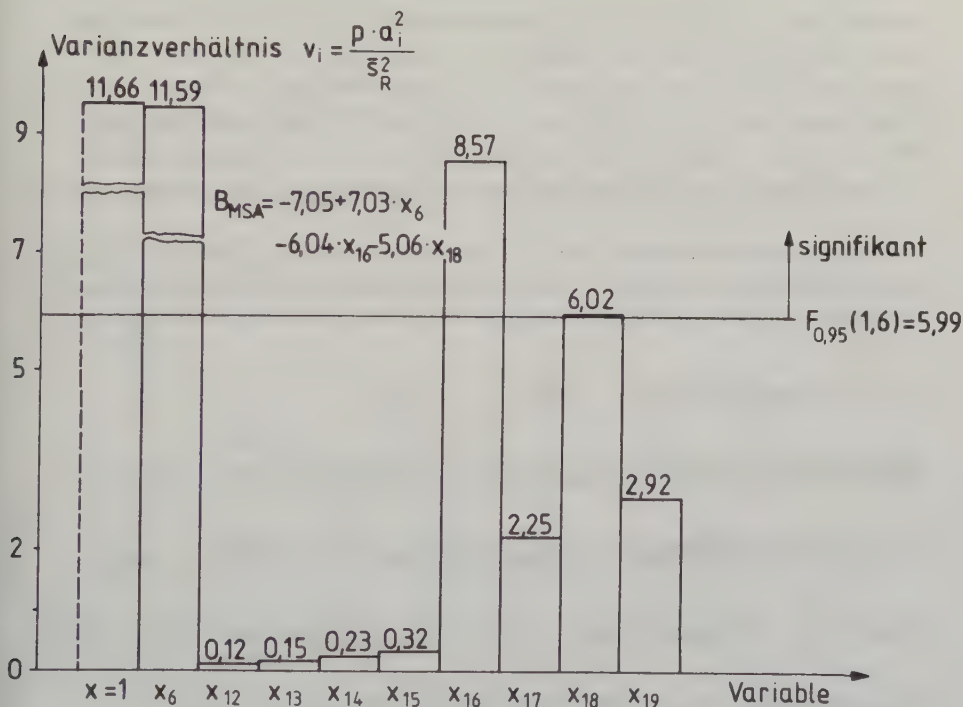


Abb. 15 Signifikanzanalyse der Variablen in der Herstellungsvorschrift

Damit ergibt sich folgende reduzierte Regressionsgleichung:

$$B_{MSA} = - 7,045 + 7,025 \cdot x_6 - 6,04 \cdot x_{16} - 5,06 \cdot x_{18} \quad (12)$$

Mit dem Bartlett-Kriterium wird bestätigt, daß die Zusammenfassung der 6 insignifikanten Parameterschätzwerte zur Abschätzung des Meßfehlers statthaft ist:

$$M = 4,77 < 14,1 = M_{krit} \quad (4) \quad (13)$$

Anhand der reduzierten Regressionsgleichung sieht man, daß man die Variable x_6 auf ein positives Niveau, x_{16} und x_{18} auf ein negatives Niveau setzen muß, um die Ausbeute zu erhöhen. Dies bedeutet, daß der Einsatz einer hohen Phosphorsäurekonzentration sich bewährt hat, wohingegen das Element Molybdän nicht dotiert und Aluminiumoxid nicht als Träger verwendet werden sollte.

Durch konsequente Verfolgung dieser Strategie kommt man zu folgenden signifikanten Herstellungsvariablen am Ende aller Versuchspläne (s. A3):

P:V -Verhältnis 1,48 : 1 (x_6)

Reduktionsmittel: Salzsäure / Oxalsäure (x_1)

hohe Phosphorsäurekonzentration: 98 % (x_6)

Zeit zur Bildung des V-P-O-Komplexes : 5h (x_5)

Eindampfen bei 96°C bis zur Trockne (x_8)

Kalzinierung: 450°C, 6h, N₂ , Flachbett (x_{10})

TiO₂-Zusatz: 5 Gew.% (x_{22})

Abb. 16 Signifikante Herstellungsvariablen am Ende der Versuchsplanung

Anmerkung:

Die Versuchspläne zur Katalysatoroptimierung befinden sich an der Grenze der eigentlichen Versuchsplanung (z.B. Optimierung der Reaktionsführung), da man hier mit diskontinuierlichen Variablen (z.B. Ja/Nein-Antwort, Dotierung eingesetzt/ nicht eingesetzt) und nicht mit kontinuierlichen Variablen (z.B. Reaktionstemperatur, Konzentrationen) arbeitet. Mit diesen diskontinuierlichen Variablen ist es eigentlich nicht möglich, Signifikanztests mit Verteilungsfunktionen durchzuführen, da z.B. eine Ja/Nein-Antwort nicht normalverteilt sein kann. Dennoch hat sich die statistische Versuchsplanung auf dem Gebiet der Katalysatorentwicklung bewährt /61/.

2.3.2 Katalysatorherstellungsvorschrift und Funktionenschaubild

Die experimentellen Untersuchungen der V-P-O-Katalysatoren liefern ein Funktionenschaubild, aus dem die Aufgaben der einzelnen Katalysator-Komponenten sowie der Herstellungsschritte ersichtlich sind:

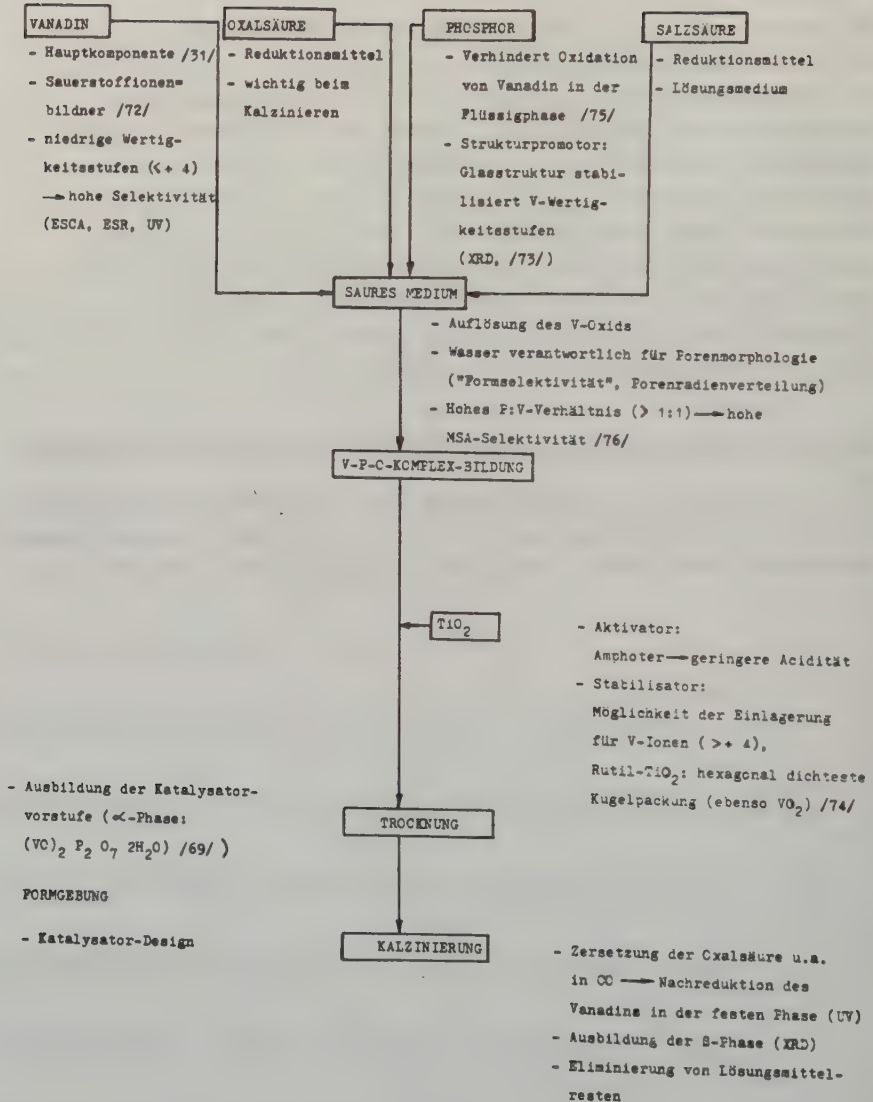


Abb. 17 Funktionenschaubild zur Katalysatorherstellung

Mit Hilfe des Funktionenschaubilds sowie der signifikanten Variablen aus der statistischen Versuchsplanung erhält man folgende Herstellungsvorschrift des optimierten Kontakts (ca. 2,5 kg):

Es wird eine Lösung vorgelegt, die aus 1,534 kg 98%-iger Phosphorsäure H_3PO_4 , 8,97 kg 37%-iger Salzsäure (rauchend) und 769 g nicht wässriger Oxalsäure besteht. Diese Lösung wird auf 50°C unter Rühren erhitzt.

Dazu gibt man in Inkrementen (ca. 50 g) 1,119 kg Vanadinpentoxid V_2O_5 und kocht die Suspension fünf Stunden bei 100°C unter Rückfluß.

Anschließend wird die Suspension bei einer Temperatur von 96°C langsam in einem offenen Keramikgefäß eingedampft (beim Trocknen sollte man versuchen, den Kuchen in regelmäßigen Zeitabständen von der Wand zu lösen, da sonst Haftprobleme auftreten). Hierbei ist besonders das entstehende HCl-Gas zu beachten. Das trockene Substrat wird dann vier Stunden in dem Gefäß bei der gleichen Temperatur gelassen.

Das Atomverhältnis Phosphor zu Vanadin beträgt jetzt 1,48 zu 1. Eine Titanchlorid ($TiCl_4$)-Lösung wird vorgelegt, so daß später genau 563 g TiO_2 -Paste entsteht. Hierzu gibt man langsam solange wässrige Ammoniaklösung (25%-ige NH_4OH , verdünnt mit Wasser im Verhältnis 1:1), bis ein pH-Wert von 10 erreicht ist (Vorsicht, Spritzgefahr!).

Der Niederschlag wird abfiltriert und mit ca. 17 l Wasser ausgewaschen. Die resultierende TiO_2 -Paste enthält ungefähr 20 Gew.-% TiO_2 und 80 Gew.-% Wasser.

2,5 kg des oben hergestellten V-P-O-Komplexes wird mit 563 g TiO_2 -Paste unter Zugabe von ca. 350 ml 37%-ige Salzsäure vermischt.

Die Paste wird dann bei 96°C so weit getrocknet, bis eine Extrusion auf 4 mm Pelletgröße möglich ist. Die stark saure Eigenschaft des Katalysators ist bezüglich des Extruderwerkstoffes zu beachten.

Die Katalysatorförmlinge werden in Luft bei 96°C getrocknet. Die anschließende Kalzinierung erfolgt bei 450°C sechs Stunden

unter Stickstoffatmosphäre in einem Flachbett, wobei wieder das entstehende HCl-Gas zu beachten ist.

Die Aufbewahrung des Katalysators erfolgt unter Kalzinieratmosphäre.

Reinheit der Chemikalien:

V_2O_5	:	reinst.	$TiCl_4$	:	99% zur Synthese
H_3PO_4	:	98% p.a.	NH_4OH	:	p.a.
Oxalsäure	:	p.a.	37%-ige HCl	:	p.a.

3.1.-----UNTERSUCHUNGEN AM OPTIMISIERTEN KONTAKT

3.1 Kinetische Untersuchungen

3.1.1 Allgemeines

Nach der Entwicklung des V-P-O-Katalysators wird am endgültig optimierten Kontakt Nr. 22 die Kinetik der MSA-Bildung untersucht.

3.1.1.1 Stöchiometrie und Thermodynamik

Bei den experimentellen Untersuchungen der Butan-Oxidation treten unter den im Vergleich zur Buten-Oxidation verschärften Bedingungen nur noch MSA, CO, CO₂ und Wasser als Produkte auf. Die Bildung von Essigsäure und Acrylsäure, die beim Ausgangskatalysator noch berücksichtigt werden mußte /78/, konnte durch die Katalysator-Entwicklung zurückgedrängt werden. Damit ist folgendes, allgemeine Reaktionsschema konstruierbar (s. Abb. 18):

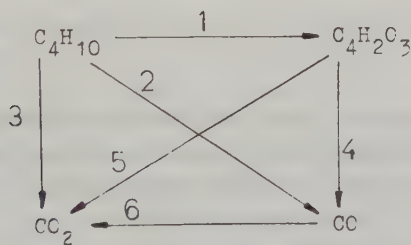


Abb. 18 Mögliches Reaktionsschema der Butan-Oxidation

Wie spätere Anpassungsrechnungen zeigen werden (s. Kap. 3.1.3), sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten 4, 5 und 6 im Vergleich zu denen der Reaktionen 1, 2 und 3 vernachlässigbar klein.

Man erhält daher folgendes, endgültiges Reaktionsschema:

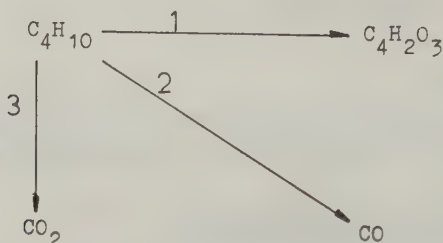
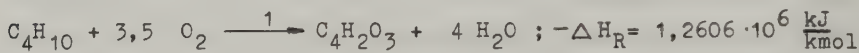


Abb. 19 Endgültiges Reaktionsschema der Butan-Oxidation

Damit umfasst das Reaktionsschema folgende Reaktionen:



Bei diesen stark exothermen Reaktionen können Rückreaktionen auf Grund der thermodynamischen Gleichgewichtslage ausgeschlossen werden (nach $\Delta G_R^0 = -R T \ln K$; vgl. a. S. 3).

3.1.1.2 Kinetische Modellierung

Wie bereits erwähnt, verläuft die Butan-Oxidation über mehrere Zwischenstufen:



Da die Zwischenstufen in der Gasphase gaschromatographisch nicht nachzuweisen sind, können diese Spezies nur als Adsorpte auf der Katalysatoroberfläche existieren. Dieser Zustand wird durch das

sogenannte Harkenmodell von Germain /77/ beschrieben (s. Abb. 20):

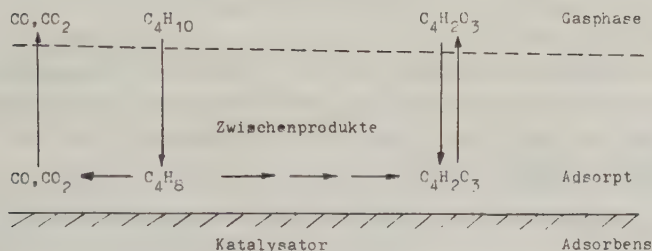


Abb. 20 Harkenmodell der Butan-Oxidation

Ein adsorbiertes Butenmolekül ist der Ausgangspunkt einer Reihe von Folgereaktionen an einem aktiven Zentrum.

Nach einer Untersuchung der Mechanismen der Oxidationen von Kohlenwasserstoffen an Metalloxidkatalysatoren stellt Haber /79/ folgendes fest:

Die partielle Oxidation der adsorbierten Kohlenwasserstoffe erfolgt nur über den Gittersauerstoff des Katalysators. Sind adsorbierte Sauerstoffmoleküle an der Oberfläche vorhanden, so reagieren diese mit den Kohlenwasserstoffen zu den Produkten der Totaloxidation. Der Verlust von Gittersauerstoff wird durch Diffusion von Sauerstoffionen ausgeglichen, die durch die Reoxidation von bereits reduzierten Zentren nachgeliefert werden. Im folgenden sollen zwei Reaktionsmodelle vorgestellt werden, die diesen Oxidations-Reduktions-Mechanismus zu beschreiben versuchen:

Reaktionsmodell nach Mars-van Krevelen /64/

Frühere kinetische Untersuchungen ebenso wie der kinetische Ansatz nach Mars-van Krevelen wurden ausführlich von Wohlfahrt /64/

behandelt; das Reaktionsmodell soll daher hier nur kurz wiederholt werden:

- a. Butan und MSA einerseits und Sauerstoff andererseits werden an verschiedenen Zentren adsorbiert. Die Adsorption befindet sich im Gleichgewichtszustand und soll durch eine Langmuir-Isotherme beschrieben werden. Der Adsorptionseinfluß der Komponenten CO , CO_2 , H_2O und N_2 wird vernachlässigt. Für die Belegungsgrade ergibt sich:

$$\theta_B = b_B \cdot p_B / (1 + b_B \cdot p_B + b_{\text{MSA}} \cdot p_{\text{MSA}}) \quad (14)$$

$$\theta_{\text{MSA}} = b_{\text{MSA}} \cdot p_{\text{MSA}} / (1 + b_B \cdot p_B + b_{\text{MSA}} \cdot p_{\text{MSA}}) \quad (15)$$

$$\theta_{\text{O}_2} = b_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{O}_2} / (1 + b_{\text{O}_2} \cdot p_{\text{O}_2}) \quad (16)$$

- b. Adsorbiertes Butan und Gittersauerstoff reagieren in einer "Elementarreaktion" der beiden aktiven Zentren zu MSA:



$$r_1 = r_{\text{red}} = k_1 \cdot \theta_B \cdot \theta_{\text{V}_2\text{O}_5} \quad (18)$$

- c. Die Reoxidation des Katalysators mit adsorbiertem Sauerstoff verläuft nach dem Quasistationaritätsprinzip mit gleicher Geschwindigkeit wie die Reduktion der aktiven Zentren bei b. (nach Gleichgewichtseinstellung):



$$r_{\text{ox}} = k_{\text{ox}} \cdot \theta_{\text{V}_2\text{O}_4} \cdot \theta_{\text{O}_2} \quad (20)$$

$$\theta_{\text{V}_2\text{O}_4} + \theta_{\text{V}_2\text{O}_5} = 1 \quad (21)$$

Dabei sollen sich die Belegungsgrade von adsorbiertem Sauerstoff und Gittersauerstoff nur geringfügig unterscheiden /64/.

- d. Totaloxidation von Butan mit adsorbiertem Sauerstoff
(Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus):

$$r_2 = k_2 \cdot \theta_B \cdot \theta_{O_2} \quad (22)$$

$$r_3 = k_3 \cdot \theta_B \cdot \theta_{O_2} \quad (23)$$

Als Ergebnis der graphischen Auswertung und weiterer qualitativer Versuchsergebnisse /64/ kann die Gesamtreaktion mit folgenden Ansätzen modelliert werden:

$$r_1 = k_1 \cdot b_1 \cdot c_B \cdot c_{O_2}^n / (1 + b_1 \cdot c_B) \quad (24)$$

$$r_2 = k_2 \cdot b_2 \cdot c_B \cdot c_{O_2}^n / (1 + b_2 \cdot c_B) \quad (25)$$

$$r_3 = k_3 \cdot b_2 \cdot c_B \cdot c_{O_2}^n / (1 + b_2 \cdot c_B) \quad (26)$$

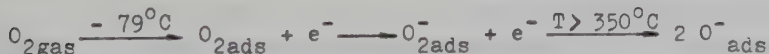
Dieser Ansatz nach Mars-van Krevelen hat jedoch folgende Modellschwächen:

1. Wie TPD-Messungen gezeigt haben, befindet sich die Adsorption von Butan nicht im Gleichgewichtszustand (vgl. S. 28)
2. Mittels naßchemischer Analyse wurde ermittelt, daß in einem guten Katalysator kein Vanadinpentoxid vorhanden ist (s. Teil b.; vgl. a. S. 33).

Reaktionsmodell nach Eley-Rideal

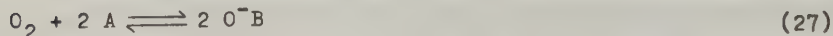
Aufgrund der oben angegebenen Modellschwächen wurde ein neues Reaktionsmodell aufgestellt, das auf einem modifizierten Eley-Rideal-Mechanismus basiert:

- a. Sauerstoff liegt bei steigender Temperatur zunehmend in dissoziierter Form vor /72/:

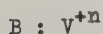
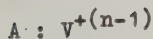


Die gebildeten O^- -Ionen konnten von Shvets /72/ an TiO_2 und V_2O_5 auf SiO_2 -Trägern mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Diese Ionen besitzen thermische Stabilität sowie hohe Reaktivität.

Die notwendigen Elektronen werden vom Übergangselement Vanadin geliefert nach:



wobei



$$\bar{n} = 3,9 \text{ (naßchemische Analyse)}$$

mit der Geschwindigkeit

$$r_{diss} = k_{diss} \cdot \theta_A^2 \cdot p_{O_2} - k'_{diss} \cdot \theta_{O^-B}^2 \quad (28)$$

- b. Sauerstoff wird an einem anderen Zentrum in molekularer Form adsorbiert:



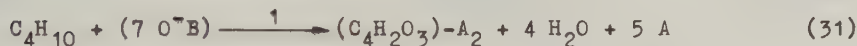
mit der Adsorptionsgeschwindigkeit

$$r_{ads} = k_{ads} \cdot \theta_C \cdot p_{O_2} - k'_{ads} \cdot \theta_{O_2C} \quad (30)$$

- c. Butan aus der Gasphase und O^- -Ionen aus dem Feststoff reagieren zu MSA (analog Eley-Rideal-Mechanismus):

Nach der Twigg-Herington-Hypothese /80/ erfordert die Cyclisierung eines linearen Moleküls eine Zwei-Punkt-Adsorption über zwei C-Atome. Weiterhin berichtet Schmid /81/,

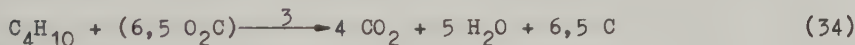
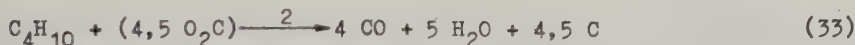
daß bei der MSA-Herstellung aus Benzol an einem Bi-Mo-Kontakt Sauerstoff-Cluster notwendig sind, wobei ein Cluster aus 7 bis 11 äußeren Sauerstoffatomen besteht. Dies führt zur Reaktionsgleichung:



und der Reaktionsgeschwindigkeit

$$r_1 = k_1 \cdot \theta_{O^-B} \cdot P_{But.} \quad (32)$$

d. Butan aus der Gasphase und adsorbierter Sauerstoff reagieren zu CO und CO₂ /79/:



mit den Reaktionsgeschwindigkeiten

$$r_2 = k_2 \cdot \theta_{O_2C} \cdot P_{But.} \quad (35)$$

$$r_3 = k_3 \cdot \theta_{O_2C} \cdot P_{But.} \quad (36)$$

e. Desorption von MSA in einer Gleichgewichtsreaktion:



mit der Desorptionsgeschwindigkeit

$$r_{des} = k_{des} \cdot \theta_{MSA-A_2} - k'_{des} \cdot \theta_A^2 \cdot P_{MSA} \quad (38)$$

Annahme:

Der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist die Oberflächenreaktion (s. Gleichung 31).

Um die gewünschten Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen zu erhalten, müssen zunächst die unbekannten Belegungsgrade eliminiert werden:

$$\text{aus (28)} \quad K_1 = \frac{\theta_{O-B}^2}{p_{O_2} \cdot \theta_A^2} \quad (39)$$

$$\text{aus (30)} \quad K_2 = \frac{\theta_{O_2C}}{p_{O_2} \cdot \theta_C} \quad (40)$$

Mit den Bilanzen

$$\theta_A + \theta_{O-B} = 1 \quad (41)$$

und

$$\theta_{O_2C} + \theta_C = 1 \quad (42)$$

erhält man die gesuchten Belegungsgrade:

$$\theta_A = \frac{1}{1 + \sqrt{K_1 \cdot p_{O_2}}} \quad (43)$$

$$\theta_{O-B} = \frac{K_1 \cdot p_{O_2}}{1 + \sqrt{K_1 \cdot p_{O_2}}} \quad (44)$$

$$\theta_C = \frac{1}{1 + K_2 \cdot p_{O_2}} \quad (45)$$

$$\theta_{O_2C} = \frac{K_2 \cdot p_{O_2}}{1 + K_2 \cdot p_{O_2}} \quad (46)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten lauten somit:

$$\text{Hauptreaktion:} \quad r_1 = k_1 \frac{\sqrt{K_1 \cdot p_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_1 \cdot p_{O_2}}} \cdot p_{\text{But.}} \quad (47)$$

$$\text{Totaloxidation} \quad r_2 = k_2 \frac{K_2 \cdot p_{C_2}}{1 + K_2 \cdot p_{O_2}} \cdot p_{\text{But.}} \quad (48)$$

$$r_3 = k_3 \frac{K_2 \cdot p_{O_2}}{1 + K_2 \cdot p_{O_2}} \cdot p_{\text{But.}} \quad (49)$$

Der gravierende Unterschied zum Mars-van Krevelen Ansatz besteht darin, daß im Adsorptionsterm die Butankonzentration auftritt, während beim Eley-Rideal der Sauerstoffpartialdruck verwendet wird.

3.1.1.3 Modelldiskriminierung

Ziel der Modellauswahl ist es, diejenige Modellbeziehung zu ermitteln, die das Reaktionsgeschehen am besten beschreibt. Um die Modelladäquatheit zu beurteilen, sollen zwei einfache Tests angewendet werden:

- Optische Beurteilung mittels Paritäts-Diagrammen

In Paritätsdiagrammen werden gemessene und berechnete Werte (z.B. Bildungsgeschwindigkeit von MSA) gegeneinander aufgetragen. Ein systematischer Trend der Werte zeigt eine signifikante Modellschwäche an.

- Modelldiskriminierung mit Hilfe eines modellfremden Diagnoseparameters /82/

Ein modellfremder Diagnoseparameter gestattet die Unterscheidung zwischen zwei rivalisierenden Modellen.

Der Wert von λ wird mit den vorliegenden gemessenen und vorhergesagten Werten (z.B. Stoffänderungsgeschwindigkeit) abgeschätzt /82/:

$$\hat{\lambda} = \frac{\sum_{i=1}^n [\hat{y}_{i1} - \hat{y}_{i2}] [y_i - 1/2 (\hat{y}_{i1} + \hat{y}_{i2})]}{\sum_{i=1}^n [\hat{y}_{i1} - \hat{y}_{i2}]^2} \quad (50)$$

Index 1: Modell nach Eley-Rideal

Index 2: Modell nach Mars-van Krevelen

Wenn das Modell 1 dem Modell 2 überlegen ist, schließt das Vertrauensintervall von λ den Wert + 1/2 ein.

Für das Vertrauensintervall von λ gilt /82/:

$$s_{\hat{\lambda}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n [y_i - 1/2 (\hat{y}_{i1} + \hat{y}_{i2}) - \hat{\lambda} (\hat{y}_{i1} - \hat{y}_{i2})]^2}{(n-1) \sum_{i=1}^n (\hat{y}_{i1} - \hat{y}_{i2})^2} \quad (51)$$

$$\text{mit } \hat{\lambda} - s_{\hat{\lambda}} \cdot t_{\gamma}(n-1) \leq \lambda \leq \hat{\lambda} + s_{\hat{\lambda}} \cdot t_{\gamma}(n-1) \quad (52)$$

(zum Ergebnis s. Kap. 3.1.3.2)

3.1.1.4 Ermittlung von kinetischen Parameterschätzwerten nach einer 3-Stufen-Strategie

Auf der Grundlage von Versuchen werden kinetische Parameterschätzwerte nach einer 3-Stufen-Strategie (geordnet nach steigender Genauigkeit) ermittelt:

1. Graphische Ermittlung von Startwerten

Durch geeignete Auftragungen - z.B. Transformation einer hyperbolischen Gleichung in Linearform - können Reaktions-

ordnungen und Adsorptionskonstanten abgeschätzt werden (vgl. a. Kap. 3.1.3.1).

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten ist aus der graphischen Auswertung nur sehr ungenau möglich. Die weitere Bestimmung der Parameter ist daher Aufgabe der Anpassungsrechnung.

2. In der zweiten Stufe der Optimierungsrechnung hat sich das Simplex-Verfahren nach Nelder und Mead /83/ bewährt, da erfahrungsgemäß keine guten Startwerte vorliegen. Die zu minimierende Zielfunktion F ist:

$$F = \sum_l \sum_i \left(\frac{r_{i,l} - \hat{r}_{i,l}}{r_{i,l}} \right)^2 \quad \stackrel{!}{=} \text{Min.} \quad (53)$$

wobei i = Spezies
 l = Versuchspunkt

Um die Zielfunktion besser zu konditionieren, wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_j und die Gleichgewichtskonstanten K_1 , K_2 reparametrisiert /82/:

$$k_j = \exp \left(\ln k_{j,T} + E_j/RT - E_j/RT \right) \quad (54)$$

$$GK_1 = \exp \left(\ln GK_{1,T} + E_j/RT - E_j/RT \right) \quad (55)$$

$$GK_{1,T} = k_{1,T} \cdot K_1, \quad GK_{2,T} = k_{2,T} \cdot K_2, \quad GK_{3,T} = k_{3,T} \cdot K_2 \quad (56)$$

Durch die Reparametrisierung werden stärker kreisförmige Vertrauensbereichskonturen (weniger oder sogar keine

negative untere Grenze bei den Vertrauensbereichen der reparametrisierten Parameter) erzeugt. Wie eigene Anpassungsrechnungen gezeigt haben, wird durch die Reparametrisierung die Konvergenzgeschwindigkeit erhöht und das Auffinden des Optimums beschleunigt.

3. In der dritten Stufe wird die endgültige Bestimmung der Regressionsparameter sowie die statistische Analyse mit dem Marquardt-Verfahren /84/ durchgeführt.

Die Rechenprogramme /85/, /86/ sind im Rechenzentrum des Instituts für Technische Chemie I hinterlegt.

3.1.2 Experimentelle Vorgehensweise

3.1.2.1 Aufbau der Kreislaufapparatur

Neben Integralreaktoren werden in der Praxis vielfach gradientenfreie Reaktoren für kinetische Untersuchungen im Labor eingesetzt. Als geeigneter Versuchsreaktor für die Butan-Oxidation wurde der Differentialkreislaufreaktor mit äußerem Kreislauf /87/ ausgewählt, da er Vorteile besitzt, wenn

- bei hohen Reaktionstemperaturen über 400°C gearbeitet wird
- ein möglichst geringes Verhältnis von Reaktorinnenraum zu Katalysatorraum gefordert ist (Vermeidung von Blindreaktionen)
- aus Gründen der Produktanalytik sowie der hohen Exothermie der Reaktion ein leistungsfähiges Gasumwälzaggregat notwendig ist, das auch ein Kreislaufverhältnis von 60 oder größer ermöglicht
- Eingriffe in die Zusammensetzung des Kreislaufgases vorgenommen werden müssen

Der Versuchsaufbau gliedert sich in drei Teile (s. Abb. 21):

- Dosierung
- Reaktor
- Analyse

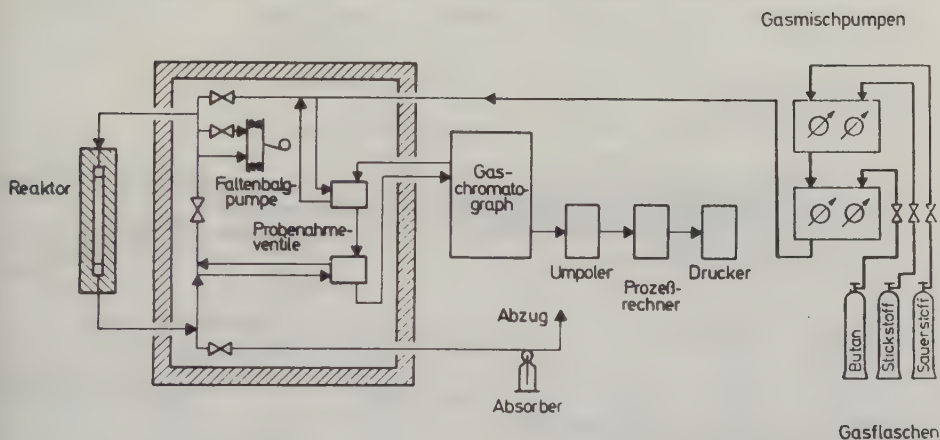


Abb. 21 Differentialkreislaufreaktor zur Katalysatoroptimierung und kinetischen Untersuchung

Dosierung

Die als Einsatzstoffe dienenden Gase Sauerstoff, Stickstoff und Butan werden Gasflaschen bzw. Flüssiggasflaschen über Druckminderer entnommen. Mit Gasmischpumpen (Fa. Wösthoff, Typ M 300/a-F) werden die Gase in den gewünschten Verhältnissen gemischt und bei konstantem Volumendurchsatz (37 l/h bei Raumtemperatur) in einem Förderkolben soweit verdichtet, daß der Druckabfall im Reaktor überwunden wird. Der Eingangsdruck beträgt, abhängig von der Schüttichhöhe des Katalysators, ca. 1,2 bar.

Reaktor

Der Differentialkreislaufreaktor /64/ besteht aus einer Rohrschlange zur Aufheizung der Reaktanden und dem eigentlichen Reaktionsrohr (8 x 1 mm, Schüttschichthöhe max. 0,24 m, eingesetzter Katalysator: 0,8 ... 1,2 mm (Split)). Konzentrisch ist eine Thermoelementhülse mit Abstandshaltern angebracht. Das Reaktionsrohr kann an beiden Enden geöffnet und somit einfach entleert und gereinigt werden (s. Abb. 22):

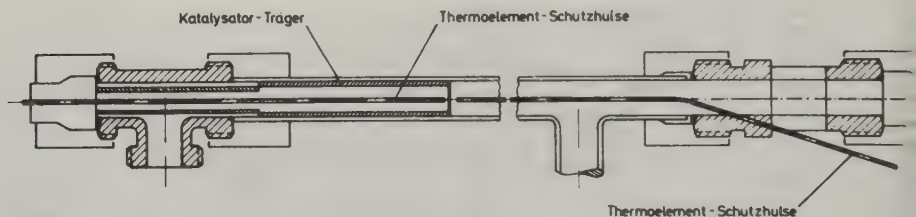


Abb. 22 Reaktorkonstruktion

Zur Verbesserung der Isothermie und der Temperaturregelung ist das Reaktionsrohr von einem Aluminiummantel umgeben, der von außen elektrisch beheizt wird (Heizleistung: 580 W).

Alle übrigen Teile, insbesondere die Kreislaufeinrichtung, sind zur Vermeidung von Kondensation in einem Heißluftthermostaten (Betriebstemperatur: 170°C) untergebracht.

Reaktor und Thermostat werden durch elektronische Zweipunktreger (Philips Plastomatic, Typ SCR) auf konstanter Temperatur gehalten.

Als Kreisgaspumpe wird eine dichtungslose Faltenbalgpumpe mit Reedventilen (Fa. Metal-Bellows, Typ MB-158 HT, USA) benutzt. Alle außerhalb des Thermostaten liegenden, mit Heizdraht umwickelten Leitungen werden auf einer Mindesttemperatur von 170°C gehalten.

Analyse

Zur Analyse wird ein Gaschromatograph (Varian Moduline 1520) mit WLD und FID verwendet. Die Säulenschaltung des Gaschromatographen zeigt Abb. 23:

Analytik

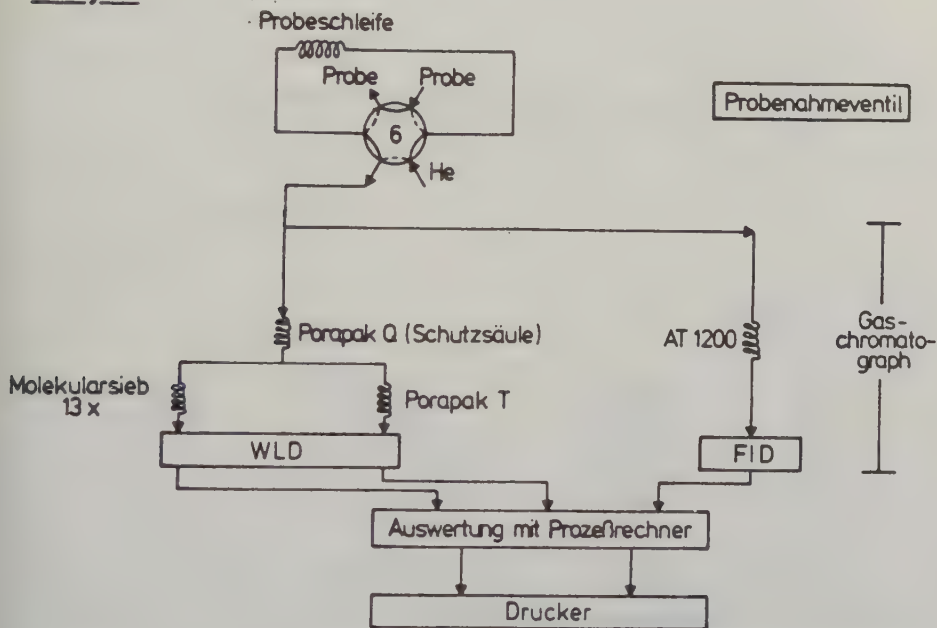
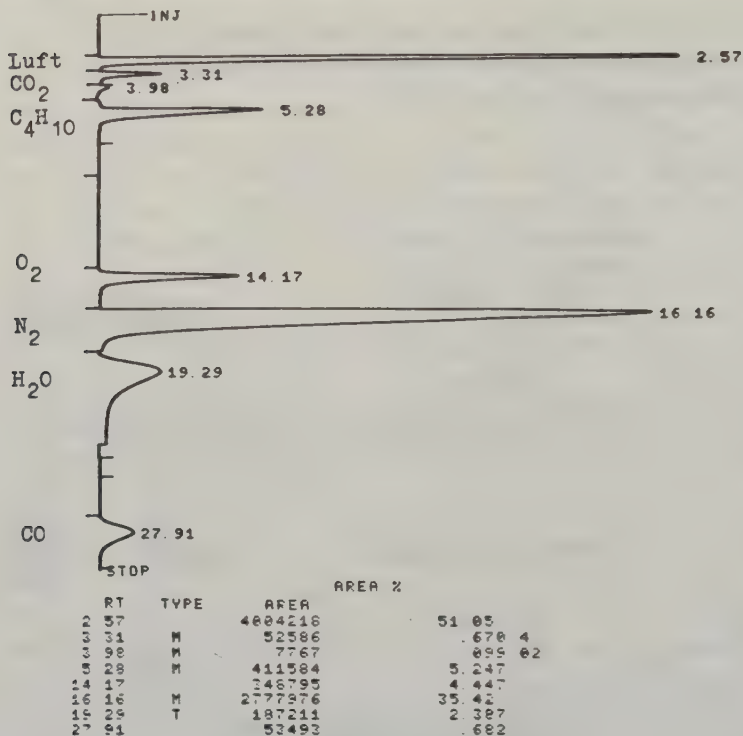


Abb. 23 Säulenschaltung des Gaschromatographen

Auf dem Weg zum WLD durchströmt das Trägergas zunächst eine Schutzsäule mit Porapak Q, dann wird der Gasstrom auf zwei parallel geschaltete Trennsäulen aufgeteilt: Im Molekularsieb 13 X (3m, Raumtemperatur) erfolgt die Trennung der Gase N_2 , O_2 und CO ; in der Porapak T-Säule (4m, $T=120^\circ C$) werden die Gase CO_2 , C_4H_{10} und H_2O getrennt. Der Trägergasdurchsatz im WLD beträgt 36 ml/min, der im FID 29 ml/min.

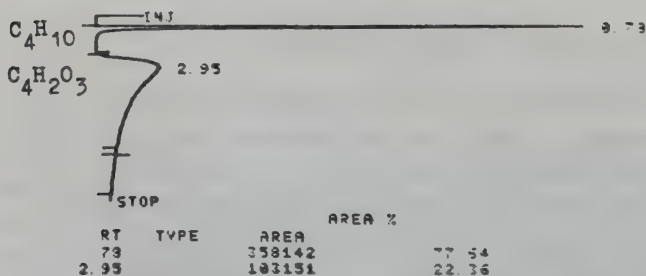
Vor dem FID befindet sich eine 2,5 m lange AT-1200 (10% AT 1200 + 1% H_3PO_4 auf Chrom. W-AW 80 - 100).

Man erhält folgende Chromatogramme (Abb. 24, 25):



HP 3380A
 DLY OFF
 MV/M 10
 STOP 20
 ATTN 16
 REJECT 1000

Abb. 24: Gaschromatogramm des WLD



HP 3380A
 DLY OFF
 MV/M 10
 STOP 10
 ATTN 9
 REJECT 1000

Abb. 25: Gaschromatogramm des FID

Die Integration der Peakflächen erfolgt mit Hilfe des "PRAG-Systems" /88/ und einem angeschlossenen Drucker.

3.1.2.2 Bilanzierung der Versuche

Parallel zu den Messungen werden mit Hilfe eines Rechenprogramms /89/ die Peakflächen der Spezies in die entsprechenden Molenbrüche umgerechnet (Abb. 26). Die Ermittlung der stoffspezifischen Korrekturfaktoren ist im Anhang A4 beschrieben.

Mit Hilfe der Materialbilanz können sofort Fehler in der Dosierung, Verkokung usw. registriert werden.

ÜBERPRÜFUNG DER MATERIALBILANZ

C-BILANZ: 0.203%
H-BILANZ: 0.089%
O-BILANZ: -0.230%
N-BILANZ: 0.015%

MOLENKUECHE

KONZENTRATIONEN (KMOL/M3) DER PRODUKTSPEZIES

LUFT	0.	0.
CO2	.663279E-02	.241249E-03
BUTAN	.211282E-01	.400084E-03
O2	.125226E+00	.224958E-02
N2	.792324E+00	.146132E-01
H2O	.585427E-01	.711542E-03
CO	.124180E-01	.241011E-03
HAC	0.	0.
ACHYL	0.	0.
MSA	.347767E-02	.635580E-04

SPEZIES	UMSATZ	BILDUNGSGRAD	SELEKTIVITÄT
BUTAN	0.2845		
MSA		.1178	3.4146
ESSIGSÄURE		0.0000	0.0000
ACHTLSÄURE		0.0000	0.0000

Abb. 26 Molenbrüche und Materialbilanz für einen Meßpunkt

Die weitere Auswertung der Messungen soll die Daten zum Aufstellen eines kinetischen Modells $r_j = f(c_i, T)$ liefern. Hierzu

sind die Meßergebnisse nach folgenden Zielrichtungen zu bearbeiten (s. Abb. 27, 28; vgl. a. /64/):

- Aufstellen einer stöchiometrischen Bilanz /64/
- Mit einem pseudo-homogenen Reaktormodell werden die Stoffänderungsgeschwindigkeiten r_i sowie die zugehörigen Partialdrücke und Konzentrationen berechnet /64/.

Das Rechenprogramm /90/ ist im Institut für Technische Chemie I hinterlegt.

```

1 ELEMENT-SPEZIES-MATRIX BETA(H,I)
  0.0  0.0  0.0  1.0  1.0  4.0  4.0
  0.0  0.0  2.0  0.0  0.0  2.0 10.0
  0.0  2.0  1.0  2.0  1.0  3.0  0.0
  2.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
ORANG: 4 SCHLUESSELKOMponentEN: 3
ONICHTSCHLUESSELKOMponentEN
  0.0  0.0  0.0  1.0
  0.0  0.0  2.0  0.0
  0.0  2.0  1.0  2.0
  2.0  0.0  0.0  0.0
OSCHLUESSELKOMponentEN
  1.0  4.0  4.0
  0.0  2.0 10.0
  1.0  3.0  0.0
  0.0  0.0  0.0
OTEILINVERSE DER ELEMENT-SPECIES-MATRIX (NICHTSCHLUESSELKOMponentEN)
  0.00  0.00  0.00  .50
 -1.00  -.25  .50  0.00
  0.00  .50  0.00  0.00
  1.00  0.00  0.00  0.00
OSTOECHIMETRISCHE MATRIX NUC(I,J) DER SCHLUESSELREAKTIONEN
  0.00  0.00  0.00
  .50  3.00  6.50
  0.00 -1.00 -5.00
 -1.00 -4.00 -4.00
  1.00  0.00  0.00
  0.00 -1.00  0.00
  0.00  0.00  1.00
  
```

Abb. 27 Erzeugte stöchiometrische Matrix der Schlüsselkomponenten (= CO, MSA, Butan; vgl. a. /64/)
Spezies: N₂, O₂, H₂O, CO₂, CO, MSA, Butan

```

1 STARTWERTE REAKTIONSLAUFZÄHLEN  +13023E-01  +35332E-02  +05346E-02
VOLUMENAUSDEHNUNGSFAKTOR      1.015069
0 STARTS IMPLX
1 1  +13023E-01  +13023E-01  +13023E-01  +13023E-01
2 2  +35332E-02  +38866E-02  +35332E-02  +35332E-02
3 3  +05346E-02  +05346E-02  +94001E-02  +05346E-02
4 4  +14002E+01  +31614E+01  +1138E+03  +12516E+01
0011 STANDARDABWEICHUNG BEIM ABWUCH WAR  +70314E-08
DIE ZAHL DER FUNKTIONSWERTBESTIMMUNGEN WAR 102
0 FINALIMPLX
1 1  +13223E-01  +13223E-01  +13223E-01  +13223E-01
2 2  +35000E-02  +35000E-02  +35000E-02  +35000E-02
3 3  +04422E-02  +04422E-02  +04422E-02  +04422E-02
4 4  +16294E+00  +16294E+00  +16294E+00  +16294E+00
0 ENHÖHTE REAKTIONSLAUFZÄHLEN  +13223E-01  +35000E-02  +04422E-02
VOLUMENAUSDEHNUNGSFAKTOR      1.015775
0 KORREIERTE ERGEBNISSE
1 1  X  GEM.  X BER.  Y BER.  Z ABW.  ABS. ABW.  STANDARDABW.
2 1  +005100E+00  +792320E+00  +792597E+00  +805100E+00  +03491  +276672E-03  +922920E-03
3 2  +164900E+00  +125230E+00  +125163E+00  +127137E+00  +05396  +675347E-04  +624300E-03
4 3  0.  +383930E-01  +381099E-01  +387111E-01  +74263  +283092E-03  +139600E-02
5 4  0.  +663280E-02  +644453E-02  +654619E-02  +2.92158  +108270E-03  +112400E-02
6 5  0.  +128180E-01  +130173E-01  +132226E-01  +1.53096  +199285E-03  +191000E-02
7 6  0.  +347770E-02  +344565E-02  +350001E-02  +93010  +320394E-04  +307700E-03
8 7  +300000E-01  +211200E-01  +212230E-01  +215578E-01  +94754  +949817E-04  +155300E-02
STATISTISCHE BEURTEILUNG DES ERGEBNISSES DER PARA METERANPASSUNG
1 VERSUCHSPUNKTE 4 VERSUCHE 7 MEHRFACHMANTHOREN 1 VARIABEL 3 PA-AMETER
TABELLENMERK T1 18 3= 1.79600 TABELLENMERK F1 3 18= 3.54000
LACK OF - FIT TEST: MEHN  +28313E-01 < F1 18 21 1=1 ST DAS MODELL ANGEQUAT 1
0 PRÄZISIONSMATRIX A
1 1  +100000E+00  +277661E+06  +123400E+00
2 2  +277661E+06  +256249E+08  +308767E+08
3 3  +123400E+00  +308767E+08  +190516E+09
0 DISPERSIONSMATRIX C
1 1  +224166E-05  +354467E-06  +217631E-06
2 2  +354467E-06  +112574E-06  +659476E-07
3 3  +217631E-06  +659476E-07  +207313E-07
MATRIZENPRODUKT A*C
1 1  +100000E+01  0.
2 2  +807794E-27  +160000E+01  +604871E-24
3 3  +161559E-26  +403897E-27  +100000E+01
0 PARAMETERKORRELATIONSMATRIX A
1 1  +100000E+01  +705621E+00  +857549E+00
2 2  +705621E+00  +100000E+01  +807915E+00
3 3  +857549E+00  +807915E+00  +100000E+01
INDIVIDUELLE VERTRAUENSINTERVALLE DER PARAMETER
NUMMER  UNTERE GRENZE  SCHAETZWERT  OBERE GRENZE  E  DIFFERENZ IN X
1 1  +129666E-01  +132226E-01  +134705E-01  1.93489
2 2  +344260E-02  +350001E-02  +355735E-02  1.630094
3 3  +047199E-02  +044222E-02  +041366E-02  -0.34091
TANGENTIALBEMERKUNGSINTERVALLE DER PARAMETER
NUMMER  UNTERE GRENZE  SCHAETZWERT  OBERE GRENZE  E  DIFFERENZ IN X
1 1  +127551E-01  +132226E-01  +136441E-01  +000467
2 2  +339525E-02  +350002E-02  +360476E-02  +000105
3 3  +049515E-02  +044222E-02  +053843E-02  +000353
VERTRAUENSINTERVALLE FÜR DEN ERKENNTUNGSWERT ÜBER A BHAENIGEN VARIABLEN
NUMMER  UNTERE GRENZE  SCHAETZWERT  OBERE GRENZE  E  DIFFERENZ IN X
1 1  +792594E+00  +792597E+00  +792690E+00  +011771  +116443
2 2  +125862E+00  +125163E+00  +125264E+00  +080702  +496741
3 3  +374983E-01  +381099E-01  +382216E-01  +291016  +8.286268
4 4  +629880E-02  +644453E-02  +655025E-02  +2.261258  +17.441160
5 5  +128368E-01  +130173E-01  +131378E-01  +1.36649  +14.672726
6 6  +339610E-02  +344565E-02  +349322E-02  +1.380243  +5.980608
7 7  +211937E-01  +212230E-01  +212523E-01  +137910  +7.317537
0 KORREIERTE ERGEBNISSE
1 1  X  GEM.  X BER.  Y BER.  Z ABW.  ABS. ABW.  STANDARDABW.
2 1  +005100E+00  +792320E+00  +792597E+00  +805100E+00  +03491  +276672E-03  +922920E-03
3 2  +164900E+00  +125230E+00  +125163E+00  +127137E+00  +05396  +675347E-04  +624300E-03
4 3  0.  +383930E-01  +381099E-01  +387111E-01  +74263  +283092E-03  +139600E-02
5 4  0.  +663280E-02  +644453E-02  +654619E-02  +2.92108  +108250E-03  +112350E-02
6 5  0.  +128180E-01  +130173E-01  +132226E-01  +1.53092  +199285E-03  +191000E-02
7 6  0.  +347770E-02  +344565E-02  +350001E-02  +93010  +320476E-04  +307650E-03
8 7  +300000E-01  +211200E-01  +212230E-01  +215578E-01  +94754  +949806E-04  +155250E-02
001111 KREISLAUFMERK T1 18 3= 1.79600 KREISLAUF (KRO/1) 100.000 WZ (1) 100.000E+00 VERSUCHSNUMMER 30
GRAT. MASSE (KG) 1 298910E-02 SCHMETT. VOL. (M3) 1 456331E-05
SCHMETTDICHT (KG/M3) 652.0000 PELLETDICHT (KG/M3) 1503.3000 BETTPOSDICHT (1) 1 36420
0 1  X  X  EDACH  KM  PR (M/R2)  CM (KRO/1)  R1 (KRO/1)  R2 (KRO/1)  R3 (KRO/1)  R4 (KRO/1)  R5 (KRO/1)
2 1  +005100E+00  +792320E+00  +792597E+00  +125862E+00  +144800E+05  +235679E-02  +533012E-05  +566392E-05
3 2  +164900E+00  +125230E+00  +125163E+00  +376522E-01  +433942E+04  +704291E-03  +119437E-03  +106337E-03
4 3  0.  +383930E-01  +381099E-01  +387111E-01  +636715E-02  +731814E+03  +241249E-03  +638581E-04  +94013E-06
5 4  0.  +663280E-02  +644453E-02  +654619E-02  +128609E-01  +146222E+04  +241249E-03  +638581E-04  +94013E-06
6 5  0.  +128180E-01  +130173E-01  +132226E-01  +340427E-02  +249810E+04  +249810E-03  +638581E-04  +94013E-06
7 6  0.  +347770E-02  +344565E-02  +350001E-02  +213284E-01  +249810E+04  +249810E-03  +638581E-04  +94013E-06

```

Abb. 28 Vollständige Bilanzierung für einen Meßpunkt
(Erklärung der Symbole s. S. 60; vgl. a. /64/)

Erklärung der Symbole von Abbildung 28:

XO	: Eingangsmolenbruch
XGEM	: gemessener Molenbruch ($\hat{=}$ X in der unteren Reihe)
XBER	: berechneter Molenbruch ($\hat{=}$ XDACH in der unteren Reihe)
YBER	: Pseudomolenbruch
%ABW.	: relativer Fehler in der stöchiometrischen Bilanz
ABS.ABW.	: absolute Abweichung zwischen dem gemessenen und berechneten Molenbruch
STD.ABW.	: Standardabweichung der gemessenen Molenbrüche
XM	: korrigierter Molenbruch (vgl. a. /64/)
PM	: über Katalysatorschüttung gemittelter Partialdruck
CM	: mittlere Konzentration
RI	: Stoffänderungsgeschwindigkeit

3.1.2.3 Einfluß von Stoff- und Wärmetransport

Kinetische Daten können durch Transportvorgänge von Masse und Energie an das und in dem Katalysatorkorn verfälscht werden. Hier wird daher mit a-priori-Kriterien abgeschätzt, ob die Versuchsbedingungen so eingestellt sind, daß Verfälschungen ausgeschlossen werden können.

In der Tabelle 4 wurden exemplarisch für einen Versuchspunkt (aus der Mitte des Variablenraumes) - die zugrundegelegten Daten für die Abschätzung sind im Anhang A5 angeführt - die a-priori-Kriterien für den optimierten Kontakt Nr. 22 angewendet:

Tabelle 4: Abschätzung von Stoff- und Wärmetransport
($\bar{d}_p = 1 \text{ mm}$)

Transportphänomen	Kriterium nach	Ungleichung	Abschätzung
Filmdiffusion	Mears /91/	$\frac{r_i \cdot d_p}{2 \cdot c_{ib} \cdot k_i} < 0,15 \cdot n$	$2,6 \cdot 10^{-3} < 4,5 \cdot 10^{-2}$
Forendiffusion	Weisz /92/	$\frac{r_i \cdot d_p^2}{4 \cdot c_{ib} \cdot D_e} < 0,6 \quad (n=1)$	$0,026 < 0,6$
Wärmeübergang	Mears /93/	$\frac{\Delta H_R \cdot r_i \cdot d_p}{2 T_b \cdot h} < 0,15 \cdot \frac{T_b \cdot R}{E}$	$1,1 \cdot 10^{-3} < 1,57 \cdot 10^{-2}$
Wärmeleitung	Anderson /94/	$\frac{\Delta H_R \cdot r_i \cdot d_p^2}{4 \lambda_p \cdot T_b} < \frac{T_b \cdot R}{E}$	$2,6 \cdot 10^{-4} < 1,1 \cdot 10^{-1}$

Wie man aus den Abschätzungen der Tabelle 4 sieht, liegt keine Behinderung der Reaktion durch die angegebenen Transportvorgänge vor; eine Verfälschung der kinetischen Parameter ist nicht zu erwarten.

3.1.2.4 Prüfung auf Blindreaktionen

Eine Meßwertverfälschung kann auch durch folgende Blindreaktionen auftreten:

1. Im Reaktorinnenraum homogen ablaufende Reaktionen
2. Durch die Reaktorwände heterogen-katalysierte Reaktionen
3. Heterogen-katalytisch gestartete Reaktionen, die sich im Leervolumen als homogene Reaktionen fortsetzen.

Um zuverlässige kinetische Ergebnisse zu erhalten, ist es notwendig, mit dem vollständigen Reaktionsgemisch bei ausgewählten,

repräsentativen Reaktionsbedingungen Versuche durchzuführen:

1. Die Einstellgrößen - Reaktionstemperatur (723 K und 773 K), Butan-Eingangskonzentration (7 Vol.% und 14 Vol.%) und Sauerstoff-Konzentration (10 Vol.% und 20 Vol.%) - werden nach einem 2^3 -Faktorplan variiert, wobei der Reaktor mit Inertmaterial (Glaskugeln) gefüllt ist.

Man stellt fest, daß selbst unter extremen Bedingungen kein Butan umgesetzt wird bzw. der Umsatz vernachlässigbar ist ($U_{\max} = 0,012$).

2. Um z.B. die Initiierung von heterogen gestarteten Radikalkettenreaktionen zu erfassen, mißt man bei drei unterschiedlichen Verdünnungsgraden δ des Katalysators und trägt die Molenbrüche von MSA, CO und CO_2 gegen δ auf. Bei der Extrapolation $\delta = 0$ (kein Katalysator) sinken auch die Molenbrüche auf Null; d.h. heterogen-katalytisch gestartete Radikalkettenreaktionen finden nicht statt.

3. Um den Einfluß der Wandreaktion zu ermitteln, wird der Reaktor mit VA-Kugeln gefüllt. Im Verlauf eines Versuchstages nimmt der Butanumsatz stetig ab. Nach der Herausnahme aus dem Reaktor sind die Kugeln mit einem Verkokungsprodukt überzogen.

Ergebnis: In dem gewählten Temperatur- und Konzentrationsbereich treten keine Blindreaktionen auf, da zum einen das Butan ohne Katalysator sehr reaktionsträge ist und zum anderen die Reaktorwand sowie Rückführungsteile mit einer reaktionshemmenden Schicht überzogen sind.

3.1.2.5 Parameterpräzisierung mittels sequentieller Versuchsplanung /82/

Durch eine sinnvolle Wahl der Versuchspunkte sollen die

kinetischen Parameter möglichst präzise bestimmt werden:
Zunächst ermittelt man vorläufige Schätzwerte mit Hilfe eines faktoriellen Versuchsplans. Als Einstellvariablen wurden die Butan- und Sauerstoffkonzentration sowie die Temperatur gewählt. Der Variablenbereich wird dabei durch apparative Möglichkeiten (z.B. Analysengenauigkeit) und durch den Arbeitsbereich des Katalysators eingeschränkt.

Da die Reaktionstemperatur exponentiell über den Arrhenius-Ansatz in die Reaktionsgeschwindigkeiten eingeht und der Sauerstoff eine wichtige Rolle bei dem Redox-Mechanismus spielt (vgl. a. Kap. 3.1.1.2), wurden die Reaktionstemperatur und der Partialdruck von Sauerstoff zunächst im stärkeren Maße variiert als die Butankonzentration.

Die Lage der Versuchspunkte ist in Abbildung 29 dargestellt:

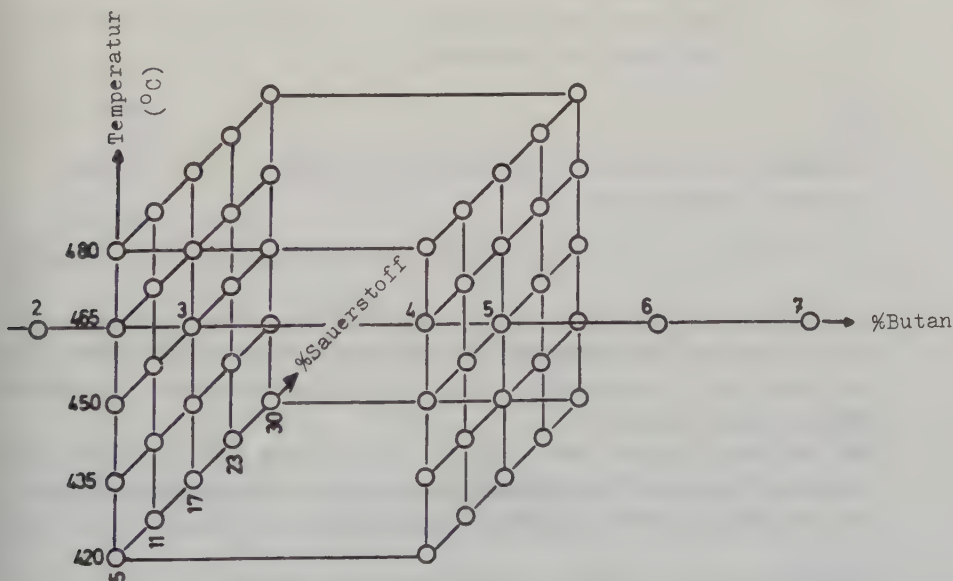


Abb. 29 Faktorieller Versuchsplan zur Ermittlung der vorläufigen kinetischen Parameterschätzwerte

Um die Parameterschätzwerte der vorgegebenen Modellgleichungen zu präzisieren, führt man anschließend eine sequentielle Versuchsplanung mit Hilfe eines Rechenprogramms durch /95/: Die Größe der Determinante einer Matrix A ist ein Maß dafür, ob ein Versuchspunkt eine nützliche Zusatzinformation für die Parameterpräzisierung liefert oder nicht.

$$\underline{A} = \sum_{u=1}^r \frac{1}{\sigma_u^2} \underline{J}_u^T \underline{J}_u \quad (57)$$

$$\det \underline{A} \stackrel{!}{=} \text{Max.} \quad (58)$$

wobei $\underline{J}$: Jacobimatrix
 σ_u : Varianzen der Antworten
 u : Laufindex der Antworten
 $\underline{A}$: Matrix

So ergibt sich z.B. für einen optimal geplanten Versuchspunkt folgende Determinante:

$$T = 753 \text{ K}; \left[\text{C}_4\text{H}_{10} \right] = 3 \text{ Vol.}\%; \left[\text{O}_2 \right] = 29,1 \text{ Vol.}\% \rightarrow \det \underline{A} = 0,072$$

Zum Vergleich: Meßpunkte, die in der Mitte des Variablenbereichs liegen, weisen Determinanten in der Größenordnung von 0,04 auf /96/. Der Versuchspunkt wäre also für eine weitere Parameterpräzisierung geeignet.

Wie bei den linearen Modellen /82/ tragen auch hier bei den nicht linearen Modellen Versuchspunkte am Rande des Variablenbereichs am meisten zur Parameterpräzisierung bei.

Insgesamt wurden 48 Versuchspunkte zur kinetischen Analyse herangezogen /96/. Außerdem zeigten 11 Wiederholversuche, daß der Katalysator während der kinetischen Untersuchung seine Aktivität und Selektivität nicht verändert /96/.

3.1.3 Ergebnis der Anpassungsrechnung

3.1.3.1 Parameterschätzwerte der verschiedenen kinetischen Ansätze

Kinetische Parameterschätzwerte wurden für den optimierten Katalysator Nr. 22 nach einer 3-Stufen-Strategie für zwei kinetische Ansätze, nämlich Mars-van Krevelen und Eley-Rideal-Reaktionsmodell, ermittelt:

An einem Beispiel - graphische Bestimmung der Adsorptionskonstante b_1 im Mars-van Krevelen-Ansatz (s. a. S. 45) - soll die Ermittlung von Startwerten für die kinetischen Parameterschätzwerte demonstriert werden:

$$\text{Hauptreaktion: } r_1 = k_1 \cdot c_{O_2}^n \cdot b_1 \cdot c_{\text{But.}} / (1 + b_1 \cdot c_{\text{But.}}) \quad (59)$$

$$\text{Setzt man } m = \frac{1}{k_1 \cdot c_{O_2}^n \cdot b_1} \quad (60)$$

$$\text{und } a = \frac{1}{k_1 \cdot c_{O_2}^n}, \quad (61)$$

so führt dies auf die vereinfachte Gleichung (62):

$$1/r_{\text{MSA}} = m/c_{\text{But.}} + a \quad (62)$$

Durch diese Transformation in Linearform lassen sich m und a und damit auch b_1 ($= 865 \text{ m}^3/\text{kmol}$) bestimmen (s. Abb. 30):

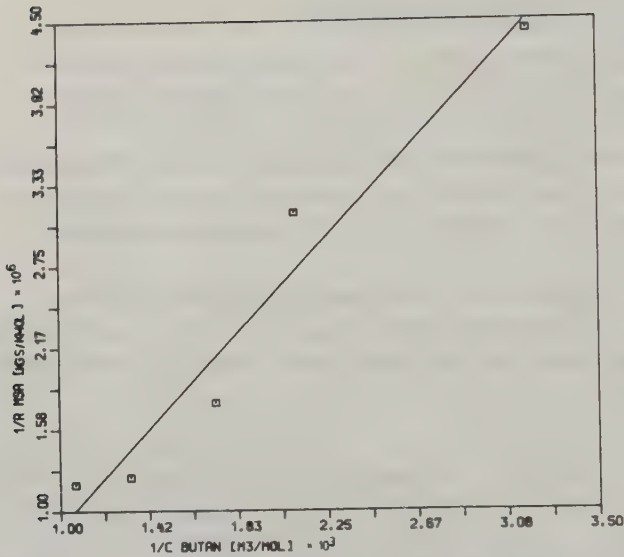


Abb. 30 Graphische Ermittlung der Adsorptionskonstanten b_1

Mit diesen Startwerten liefert dann die Anpassungsrechnung die endgültigen kinetischen Parameterschätzwerte und ihre Vertrauensbereiche (s. Tab. 5):

Tabelle 5: Kinetische Parameterschätzwerte der beiden Reaktionsmodelle

Mars-van Krevelen-Ansatz:

Parameter	Schätzwert	Anzupassender Parameter	Konturgetreue individuelle Vertrauensbereiche (bezogen auf Schätzwert)	
			untere Grenze	obere Grenze
k_{01}	$1,0731 \frac{(\text{kmol})^{1-n} \text{ m}^3 \text{ n}}{\text{kg s}}$	$-\ln k_1$	- 1,2 %	+ 1,8 %
k_{02}	0,1265 "	$-\ln k_2$	- 1,1 %	+ 1,4 %
k_{03}	$4,499 \cdot 10^{-3}$ "	$-\ln k_3$	- 1,3 %	+ 1,6 %
E_1/R	9837,88 K	E_1/R	- 54,5 %	+ 52,9 %
E_2/R	8579,14 K	E_2/R	- 56,2 %	+ 55,3 %
E_3/R	6738,98 K	E_3/R	- 84,4 %	+ 84,4 %
b_1	$0,1373 \cdot 10^4 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$	b_1	- 23,8 %	+ 47,6 %
b_2	$0,1461 \cdot 10^5$ "	b_2	- 7,7 %	? (1)
n	0,1604	n	- 8,6 %	+ 10,6 %

Eley-Rideal-Ansatz:

Parameter	Schätzwert	Anzupassender Parameter	Konturgetreue individuelle Vertrauensbereiche (bezogen auf Schätzwerte)	
			untere Grenze	obere Grenze
k_{01}	$9,6654 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kmol}}{\text{s kg Pa}}$	$-\ln k_{01}$	? (1)	+ 11,6 %
k_{02}	$1,7183 \cdot 10^{-5}$ "	$-\ln k_{02}$	- 1,5 %	+ 2,7 %
k_{03}	$2,2143 \cdot 10^{-5}$ "	$-\ln k_{03}$	- 3,3 %	+ 5,6 %
E_1/R	8677,15 K	E_1/R	- 27,7 %	+ 9,5 %
E_2/R	8662,66 K	E_2/R	- 1,3 %	+ 2,5 %
E_3/R	8939,53 K	E_3/R	- 6,6 %	+ 4,8 %
K_1	$0,1137 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$	$-\ln K_1$	- 0,8 %	+ 0,9 %
K_2	$0,4238 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$	$-\ln K_2$	- 1,1 %	+ 1,2 %
		$-\ln K_3$	- 1,1 %	+ 1,2 %

$T = 726 \text{ K}$

(1) Vertrauensbereich konnte aufgrund numerischer Schwierigkeiten nicht berechnet werden.

3.1.3.2 Unterscheidung zwischen den Modellen

Zur Modelldiskriminierung wird zunächst die optische Beurteilung herangezogen: Bei der Auftragung der gemessenen gegen die berechneten Bildungsgeschwindigkeiten von MSA soll festgestellt werden, ob alle Punkte statistisch streuen - im Idealfall würden alle Punkte auf der 45°-Gerade liegen (Abb. 31, 32):

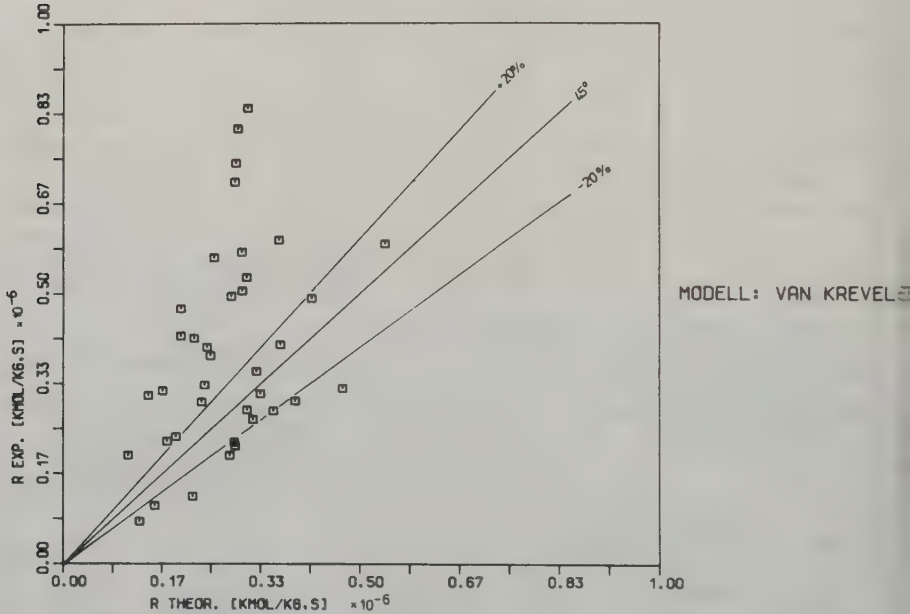


Abb. 31 Auftragung der experimentellen gegen die theoretische Bildungsgeschwindigkeit von MSA (Modell nach Mars-van Krevelen)

Offensichtlich werden die experimentellen Werte durch den Modellansatz nach Mars-van Krevelen im Bereich größerer Bildungsgeschwindigkeiten nicht genau genug beschrieben. Im Gegensatz dazu ist bei dem Paritäts-Diagramm für das Modell nach Eley-Rideal kein systematischer Trend erkennbar:

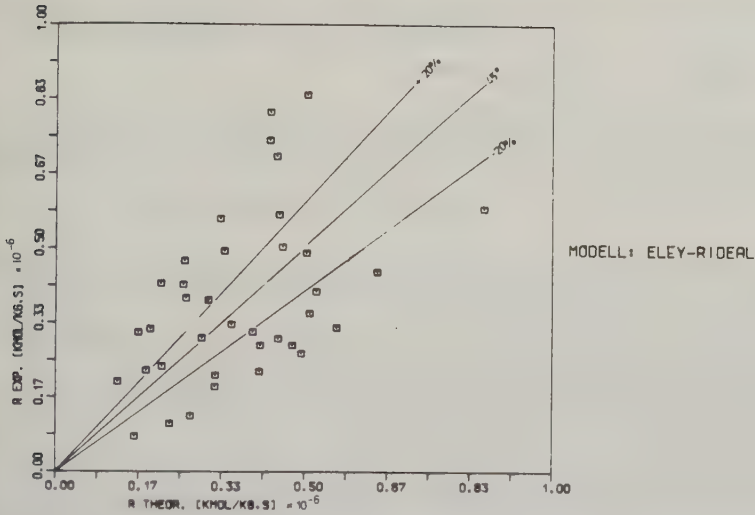


Abb. 32 Auftragung der experimentellen gegen die theoretische Bildungsgeschwindigkeit von MSA (Modell nach Eley-Rideal)

Nach dieser optischen Beurteilung der Modelle soll mit einem statistischen Test - Modelldiskriminierung mit einem modellfremden Diagnoseparameter - geprüft werden, welcher Ansatz das Reaktionsgeschehen besser beschreibt:

Setzt man die gemessenen Bildungsgeschwindigkeiten von MSA y_i , die Schätzwerte $\hat{y}_{i1}$ (Modell nach Eley-Rideal) und $\hat{y}_{i2}$ (Modell nach Mars-van Krevelen) in Gleichung (50) ein, so erhält man

$$\hat{\lambda} = 0,6926$$

Für das Vertrauensintervall von $\hat{\lambda}$ ergibt sich:

$$- 0,1541 \leq 0,6926 \leq 1,5934$$

mit $s_{\hat{\lambda}}^2 = 0,1792$ und $t_{0,95}(47) = 2,0$

Das individuelle Vertrauensintervall schließt den Wert $+ 1/2$ ein. Damit beschreibt das Modell nach Eley-Rideal die Meßwerte besser als der Ansatz nach Mars-van Krevelen.

Schließlich sind auch die Vertrauensbereiche der besten Eley-Rideal-Parameter enger als diejenigen der Mars-van Krevelen-Parameter (s. Tab. 5).

Ergänzend dazu sei noch erwähnt, daß bei der Ermittlung der Effektivkinetik an einem technischen Kontakt (s. Kap. 4) die obige Modellauswahl bestätigt wurde: Die Zielfunktion, die ein Maß für die Abweichung von gemessenen und berechneten Werten ist, war bei dem Ansatz von Eley-Rideal kleiner als bei dem Modell nach Mars-van Krevelen.

Worin besteht nun der grundlegende Unterschied der mathematisch ähnlich strukturierten, kinetischen Ansätze?

Der Ansatz nach Mars-van Krevelen ist, außer bei sehr kleinen Butankonzentrationen, praktisch ein Potenzansatz, während die hyperbolische Struktur der Eley-Rideal-Reaktionsgleichungen im gesamten Konzentrationsbereich erhalten bleibt (abgeschätzt mit den Parameterwerten und Konzentrationen der Komponenten).

3.2. Standzeitverhalten des optimierten Kontakts Nr. 22

3.2.1 Allgemeine Betrachtungen

In der Literatur wurde von einer Alterung der V-P-O-Kontakte aufgrund von Phosphorverlusten berichtet /10/. Eine Reaktivierung soll durch Behandeln mit Phosphor erfolgen können bzw. der Aktivitätsverlust soll durch kontinuierliche Zudosierung von Phosphit aufgehalten werden /97/.

Kamimura et al. /43/ empfehlen den Zusatz von Eisen zum Katalysator als Phosphorstabilisator

Heinrich /98/ berichtet von der Ausbildung von β -Vanadyl ($\underline{V}$)-phosphat (β -VOPO₄) bei Überhitzungen des Katalysators; gleichzeitig sinkt die innere Oberfläche des Kontakts (Versinterung).

3.2.2 Durchführung der Messungen

3.2.2.1 Aufbau des Langzeitversuchs (Abb. 33)

Dosierung

Die als Einsatzstoffe dienenden Gase n-Butan und Luft werden mit Hilfe einer Gasmischpumpe (Fa. Wösthoff, Typ M 300/a-F) sowie zwei Rotametern in dem gewünschten Verhältnis gemischt ($x_{\text{But.}}, \text{Feed} = 0,008$) und über einen Gasmischer zudosiert (Gesamtdurchsatz 246 l/h).

Reaktor

Der Festbettreaktor besitzt eine Länge von 1 m und einen Innendurchmesser von 0,0242 m - eine Katalysatormenge von 0,08 kg (6 x 6 mm Zylinder oder Extrudat) ergibt eine Füllhöhe von 0,25 m. In der Mitte des Rohres befindet sich eine Thermoschutzhülse zur Messung des axialen Temperaturprofils sowie eine an der Außenwand zur Messung der Wandtemperatur. Zur Beheizung des Reaktors (Heizpatronen: 6 x 0,4 kW, EURO THERM-Regler Typ 104) dient eine Hochtemperatursalzschnmelze (bestehend aus 53 Gew.% KNO₃, 40 Gew.% NaNO₂ und 7 Gew.% NaNO₃; maximale Temperatur 753 K, minimale Temperatur 415 K). Zur Gewährleistung einer guten Durchmischung der Schmelze wird nach dem Prinzip der Mammutpumpe eine Zwangszirkulation erzeugt /96/.

Analyse

Durch Einleiten des Produktgases in Wasser kann MSA titrimetrisch

(0,1 n NaOH, Phenolphthalein als Indikator) bestimmt werden. Über den bekannten Eingangsmolenstrom von Butan läßt sich die Ausbeute berechnen.

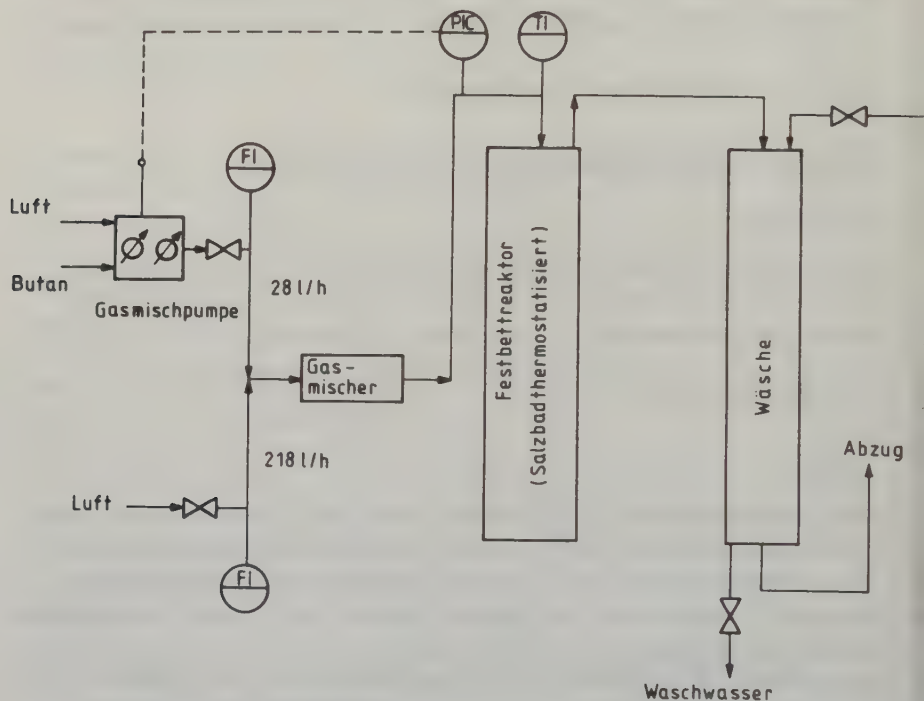


Abb. 33 Versuchsaufbau des Langzeitversuchs

3.2.2.2 Elementaranalyse des Katalysators Nr. 22

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie und EDAX (s. Kap. 2.2.4) wird untersucht, wie sich das Phosphor zu Vanadin-Verhältnis bei der Desaktivierung ändert - insbesondere interessiert auch das P:V-Verhältnis über den Pelletradius r.

3.2.3 Auswertung und Diskussion der Meßergebnisse

Zwei verschiedene Katalysator-Pelletformen - extrudierter und zu Zylindern verpresster Kontakt - werden zur Beurteilung des Standzeitverhaltens untersucht: Trägt man den Bildungsgrad von MSA gegen die Standzeit auf, so erhält man Abbildung 34:

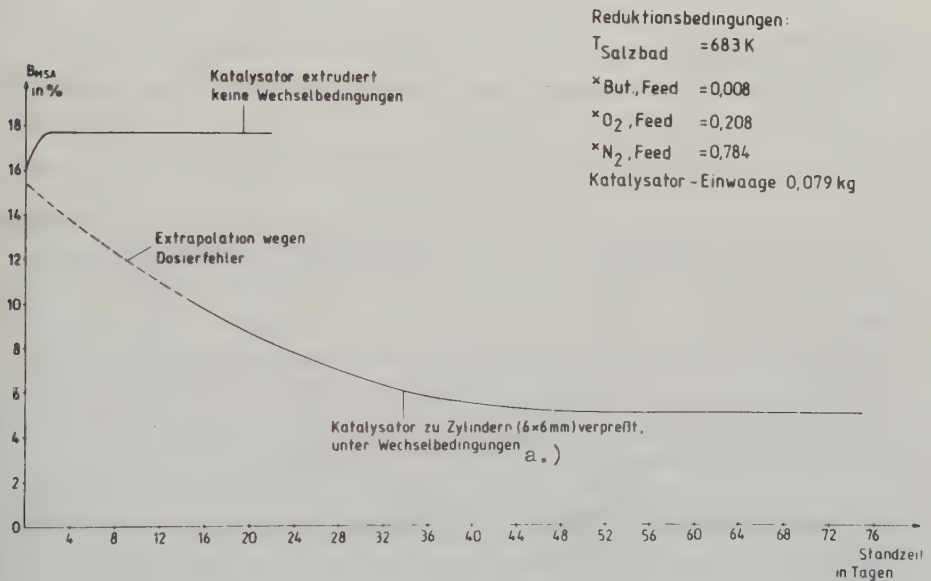


Abb. 34 Standzeitverhalten des optimierten Katalysators Nr. 22

Man stellt fest, daß der verpresste Katalysator unter Wechselbedingungen beträchtlich in seiner katalytischen Aktivität nachlässt. Dagegen zeigt der extrudierte Kontakt keinen Aktivitätsverlust bei konstanten Reaktionsbedingungen.

a.) Bei den Wechselbedingungen handelt es sich um Last- und Temperaturwechsel, die am Anfang der Versuchsserie notwendig waren, um einen geeigneten Versuchspunkt zu finden.

Welche Ursachen liegen der Desaktivierung zugrunde?

1. Bei der Verpressung des Katalysators wird im Gegensatz zur Extrusion das Porengefüge verändert /99/.
2. Das Phosphor zu Vanadin-Verhältnis des Katalysators - desaktiviert durch erhebliche thermische Belastung - über den Pelletradius zeigt folgende Abbildung 35:

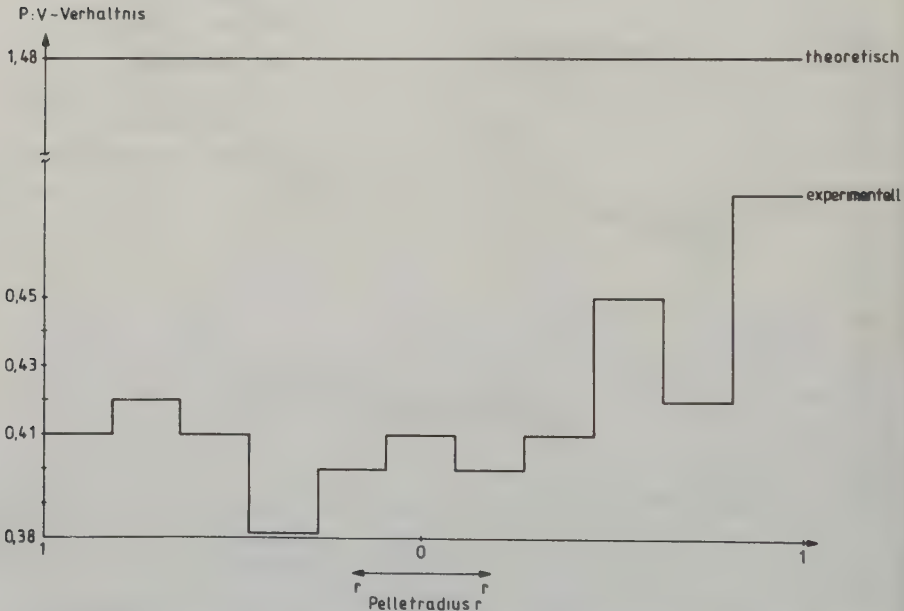


Abb. 35 P:V-Verhältnis eines gealterten Kontakts

Ein desaktivierter Katalysator hat offensichtlich ein wesentlich geringeres P:V-Verhältnis (ca. 0,47) als ein frischer Kontakt (1,48).

Vom Pelletzentrum bis zum Kornrand findet eine Phosphoranreicherung statt. Diesem Verlauf entspricht spiegelbildlich ein Sauerstoff zu Vanadin-Verhältnis: Von einem hohen Wert im Zentrum (1,56) nimmt es zum Pelletrand ab (1,29).

Da Phosphor niedrige Wertigkeitsstufen des Vanadins in einer Glasstruktur /73/ stabilisiert, liegen im Kornzentrum höhere Wertigkeitsstufen vor als am Rand. Die Desaktivierung beginnt offensichtlich im Zentrum des Pellets und setzt sich mit zunehmender Standzeit nach außen fort.

Die Umstrukturierung der Festkörperphase führt außerdem zu einer Abnahme der inneren Oberfläche, wie folgende Tabelle nach /100/ zeigt:

Tabelle 6: Spezifische Oberflächen der Vanadiumoxide /100/

Vanadiumoxid	Durchschnittl. Wertigkeit	BET-Oberfläche in m^2/g
V_2O_5	5,00	4,7
$\text{V}_2\text{O}_5, \text{V}_4\text{O}_9$	4,65	7,6
V_4O_9	4,45	10,6
$\text{V}_4\text{O}_9, \text{VO}_2\text{-B}$	4,18	23,1
$\text{VO}_2\text{-B}$	3,97	28,9

Bei den durchgeführten Alterungsversuchen ergab sich für den optimierten Katalysator Nr. 22 eine maximale Änderung der spezifischen Oberfläche von 18,3 auf 13,7 m²/g.

Als Ergebnis der Untersuchung wird festgestellt, daß die Desaktivierung durch einen Phosphorverlust hervorgerufen wird; das Phosphordefizit führt zu einer kleineren inneren Oberfläche (weniger aktive Zentren) sowie einer durchschnittlich höheren Vanadin-Wertigkeit (Verminderung der MSA-Selektivität).

4. GEGENÜBERSTELLUNG VON EFFEKTIV- UND INTRINSISCHER KINETIK, ERMITTELT AN EINEM TECHNISCHEN KONTAKT IN EINEM TECHNIKUMSREAKTOR

=====

4.1 Allgemeines

Ziel dieser Untersuchungen war es, die Aktivität eines technischen Kontakts auf der Grundlage von Messungen am Originalpellet (effektive Kinetik) sowie Messungen am zerkleinerten Kontakt (intrinsische Kinetik) zu charakterisieren.

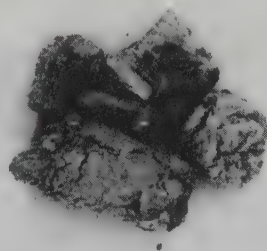
4.1.1 Spezifische Probleme der Butan-Oxidation

Der technische V-P-O-Kontakt, an dem sowohl die intrinsischen als auch effektiven kinetischen Parameter bestimmt werden sollten, war bereits 70 Tage lang - dieser Zeitraum ist notwendig zur Stabilisierung des Katalysators - in einem Technikumsreaktor im Einsatz.

Wie eigene Untersuchungen gezeigt haben /78/, spielen An- und Abfahrweise der Reaktion eine wichtige Rolle für die spätere Leistung des Katalysators. Dieses "Vorbehandeln" des technischen Katalysators ist jedoch aus firmenrechtlichen Gründen unbekannt. Eine weitere Frage ist, wie sich die Zerkleinerung des Katalysators - die Inhomogenität des Kontakts über den Pelletdurchmesser und über die Reaktorlänge zeigt Abbildung 36 - auf die Ermittlung der kinetischen Parameter auswirkt.



Hot-Spot-Bereich



Reaktoreingang

Abb. 36 Katalysator-Pellet aus dem Hot-Spot-Bereich und vom Katalysatoreingang

4.1.2 Mathematische Modelle zur Simulation eines Festbettreaktors

Eine deterministische Beschreibung der physikalischen und chemischen Vorgänge in einem stationär betriebenen, polytropen Festbettreaktor ist entweder mit Hilfe von Zellenmodellen oder über Kontinuumsmodelle möglich /101/.

Bei den Zellenmodellen /102/ wird das Festbett als ein- oder zweidimensionales Netzwerk von Zellen (z.B. Rührkessel) beschrieben, die in axialer Richtung miteinander verbunden sind; in der Zelle werden die Zustandsvariablen als einheitlich angesehen (s. Abb. 37).

Bei den Kontinuumsmodellen /103/ geht man davon aus, daß mindestens innerhalb einer Phase - fluide oder feste Phase - die Zustandsvariablen stetige Funktionen von Ort und Zeit sind. Weitere Modelle /104/, wie z.B. das Kanal- und Kreuzstrom-Modell, sollen hier nicht weiter betrachtet werden.

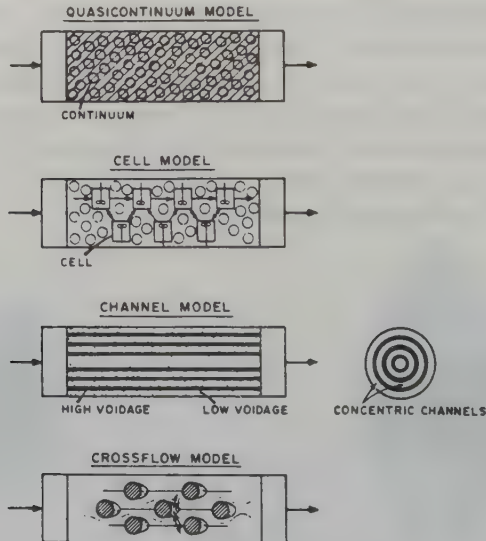


Abb. 37 Modelle zur Beschreibung von Festbettreaktoren /104/

Die Modellierung von Festbettreaktoren erfolgte bisher überwiegend mit Hilfe von Kontinuumsmodellen, da Zellenmodelle zwar die Strömung der Fluidelemente realistisch wiedergeben, nicht aber den Umsatz.

In dieser Arbeit sollen zwei Reaktormodelle - zweidimensionales, pseudohomogenes Modell und quasieindimensionales, pseudo-heterogenes Modell - eingesetzt werden:

Zweidimensionales, pseudohomogenes Modell ohne Axialdispersion /105/

Eine wichtige Vereinfachung des Kontinuumsmodells liegt in der pseudohomogenen Modellvorstellung: Für alle beteiligten Phasen werden einheitliche Konzentrations- und Temperaturgradienten angenommen (Kontinuum mit effektiven Eigenschaften).

Die Bilanzierung erfolgt simultan in axialer und radialer Richtung. Die Erfahrungen mit diesem Reaktormodell sind vielfältig (z.B. /101/) und deshalb sollen hier nur die Bilanzgleichungen aufgeführt werden:

Massenbilanzen:

$$\frac{\partial y_i}{\partial z} - a_1 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial y_i}{\partial r} \right) = \varepsilon_2 \sum_{j=1}^M v_{ij} r_j \text{ eff}, \quad i = 1, \dots, N(R_v) \quad (63)$$

Energiebilanz:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial z} - b_1 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \vartheta}{\partial r} \right) = b_2 \sum_{j=1}^M (-\Delta H_{R,j}) v_j \text{ eff} \quad (64)$$

wobei

$$a_1 = 4 \frac{L}{d_t} \cdot \frac{d_p}{d_t} \cdot \frac{1}{Bo_r} \cdot \frac{\rho}{\rho_G}; \quad a_2 = \frac{L \bar{M}_G}{G}; \quad y_i = \frac{n_i}{N} \cdot \frac{1}{\sum_{i=1}^N n_{i0}}$$

$$b_1 = 4 \frac{L}{d_t} \cdot \frac{d_p}{d_t} \cdot \frac{1}{Pe_r}; \quad b_2 = \frac{L}{G \cdot c_p \cdot T_0}; \quad \vartheta = \frac{T}{T_0}$$

Als Randbedingungen sind zu berücksichtigen:

$$z = 0 \quad y_i = y_{i0} \quad \vartheta = \vartheta_0(r) \quad 0 \leq r \leq 1$$

$$r = 0 \quad \frac{\partial y_i}{\partial r} = 0 \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial r} = 0 \quad 0 \leq z \leq 1$$

$$r = 1 \quad \frac{\partial y_i}{\partial r} = 0 \quad - \frac{\partial \vartheta}{\partial r} = Bi (\vartheta - \vartheta_W) \quad 0 \leq z \leq 1$$

Korrelationsbeziehungen für die Transportparameter findet man in /101/ und /106/ (Längenabhängigkeit der Wärmetransportparameter).

Dieses Kontinuumsmodell berücksichtigt in adäquater Weise den besonders bei größeren Temperaturgradienten ins Gewicht fallenden radialen Wärmetransport in der Schüttung sowie den in Wandnähe stark ansteigenden Wärmetransportwiderstand.

Mit diesem Reaktormodell ist sowohl die kinetische Analyse als auch die Auslegung möglich.

Quasieindimensionales, pseudoheterogenes Reaktormodell /107/

Bei der Benutzung des quasieindimensionalen Modells wird nur in axialer Richtung über einen radialen Mittelwert bilanziert, wobei der radiale Transportwiderstand an der Wand konzentriert und auf den radialen Mittelwert bezogen angenommen wird.

Das Reaktormodell wird als pseudoheterogen angesehen:

Mit einem Mikromodell /108/ werden stationäre radiale Konzentrations- und Temperaturprofile über das gesamte Katalysatorpellet ermittelt. Diese Profile erlauben es, einen Gesamtwirkungsgrad für jede Komponente zu bestimmen.

Da die Berechnung des Gesamtwirkungsgrades bezüglich der Rechenzeit sehr aufwendig ist, wird er nicht für jedes einzelne Katalysator-Korn ermittelt, sondern nur an ganz bestimmten Stützstellen längs der Reaktorachse (in Abhängigkeit des Temperaturgradienten im Reaktor).

Mit einem Makromodell /107/ (quasieindimensionales, pseudohomogenes Reaktormodell) werden, unter Benutzung des jeweils zuletzt ermittelten Gesamtwirkungsgrades, Konzentrations- und Temperaturprofile über die Reaktorlänge ermittelt.

Die zugrundeliegenden Bilanzgleichungen lauten:

Bilanzgleichungen für das Mikromodell (im Korn) /108/

Materialbilanzen:

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = D_{\text{eff},i} \frac{4}{d_p^2} \left(\frac{\partial^2 y_i}{\partial x^2} + \frac{a}{x} \cdot \frac{\partial y_i}{\partial x} \right) + \frac{1}{c_b} S_G \rho_p \cdot (1 - \epsilon_p) \cdot r_i \quad (65)$$

Enthalpiebilanz:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{1}{\rho_p c_p} \lambda_{\text{eff},p} \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{a}{x} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right) + \frac{S_G}{c_p T_b} (1 - \epsilon_p) \sum_{i=1}^N (-\Delta H_{fi}) r_i \quad (66)$$

wobei

Geometriefaktor $a = 0$ für ebene Platte
 $a = 1$ für Zylinder
 $a = 2$ für Kugel

$$y_i = \frac{c_i}{c_b}; \quad c_b = \frac{P_b}{R T_b}; \quad x = \frac{2 r}{d_p}; \quad \vartheta = \frac{T}{T_b}$$

Randbedingungen:

$$N_i = - \frac{2}{d_p} \cdot c_b \cdot D_{\text{eff},i} \nabla y_i = k_i c_b \cdot (y_{is} - y_{ib})$$

$$J_H = - \frac{2}{d_p} \lambda_{\text{eff}} \nabla T = h (T_s - T_b)$$

Die N Materialbilanzen werden zusammen mit der Enthalpiebilanz mittels eines geeigneten Verfahrens (Spline-Verfahren) bis zu einer stationären Lösung integriert /108/. Als Ergebnis liegen stationäre radiale Konzentrations- und Temperaturprofile über das gesamte Katalysatorpellet vor. Diese Profile erlauben es, einen Gesamtwirkungsgrad für jede Komponente i zu bestimmen (in Anlehnung an die bekannte Definition des Wirkungsgrades für einfache Reaktionen):

$$X_i = \frac{\bar{r}_i}{r_{i,b}} \quad (67)$$

Der Gesamtwirkungsgrad einer Komponente ist das Verhältnis der über das Pelletvolumen gemittelten Stoffänderungsgeschwindigkeit der Komponente i zur Stoffänderungsgeschwindigkeit zu Bulk-Bedingungen.

Die volumengemittelte Stoffänderungsgeschwindigkeit über das Pellet berechnet sich wie folgt^{b.)}

$$\bar{r}_i = \frac{1}{V_P} \int_0^{V_P} r_i(V) dV = \frac{3}{d_p} \int_0^{d_p/2} r_i(r) r^2 dr \quad (68)$$

Bilanzgleichungen für das Makromodell /107/

Materialbilanzen^{c.)}:

$$\frac{\partial y_i}{\partial z'} = c_1 \chi_i r_i \quad i = 1, \dots, N(R_v) \quad (69)$$

Enthalpiebilanz:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial z'} = d_1 \left[\sum_{i=1}^N \chi_i r_i (-\Delta H_{fi}) - \frac{2}{d_t} U (\bar{T} - T_W) \right] \quad (70)$$

wobei

$$z' = \frac{z}{L}; \quad y_i = \frac{n_i}{\sum_i n_{i0}}; \quad c_1 = L/u_o \cdot c_o$$

$$\vartheta = \frac{T}{T_o}; \quad d_1 = L/c_{po} \cdot u_o \cdot \rho_o \cdot T_o$$

$\bar{T}$: repräsentative Temperatur bei ca. $2/3 r_o$

Anfangsbedingungen: $z' = 0 : y_i = y_{i0} \quad \vartheta = 1$

b.) Alternativ kann die Stoffänderungsgeschwindigkeit auch über den Gradienten am Kornrand ermittelt werden (vgl. a. /108/).

c.) Aus rechentechnischen Gründen - die Unterprogramme des Mikro-modells arbeiten nur mit Stoffänderungsgeschwindigkeiten - werden Stoffänderungs- statt Reaktionsgeschwindigkeiten verwendet.

Die Einführung der Stoffänderungsgeschwindigkeiten r_i basiert auf folgendem Zusammenhang:

$$\sum_{i=1}^N r_i (-\Delta H_{fi}) = \sum_{j=1}^M r_j (-\Delta H_{Rj}) \quad (71)$$

Für die Druckverlust-Berechnung wird der bekannte Ansatz nach Ergun /109/ verwendet.

Weitere Einzelheiten (z.B. Korrelationsbeziehungen für die Transportparameter) können /107/ entnommen werden.

Mit diesem Rechenprogramm ist bisher nur die Auslegung möglich.

4.2 Experimentelle Untersuchung

4.2.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau der Technikumsapparatur (zur Ermittlung der Effektivkinetik) gliedert sich in drei Teile (s. Abb. 38):

Dosierung

Die eingesetzten Gase n-Butan und Luft werden mit Hilfe von Durchflußreglern in dem gewünschten Verhältnis gemischt ($x_{\text{But.,Feed}} = \text{konst.} = 0,016$) und über einen Gasmischer zudosiert.

Reaktor

Der Festbettreaktor hat eine Länge von 3,274 m und einen Innendurchmesser von 0,0219 m. In der Mitte des Rohres befindet sich eine Thermoschutzhülse (4 x 0,5 mm, 3,35 m Länge) zur Messung der Axial-Temperatur, ferner eine an der Außenwand zur Messung der Wandtemperatur. Der Reaktor wird ebenfalls mit einer Salzbadschmelze (ca. 37 l) beheizt (4 kW).

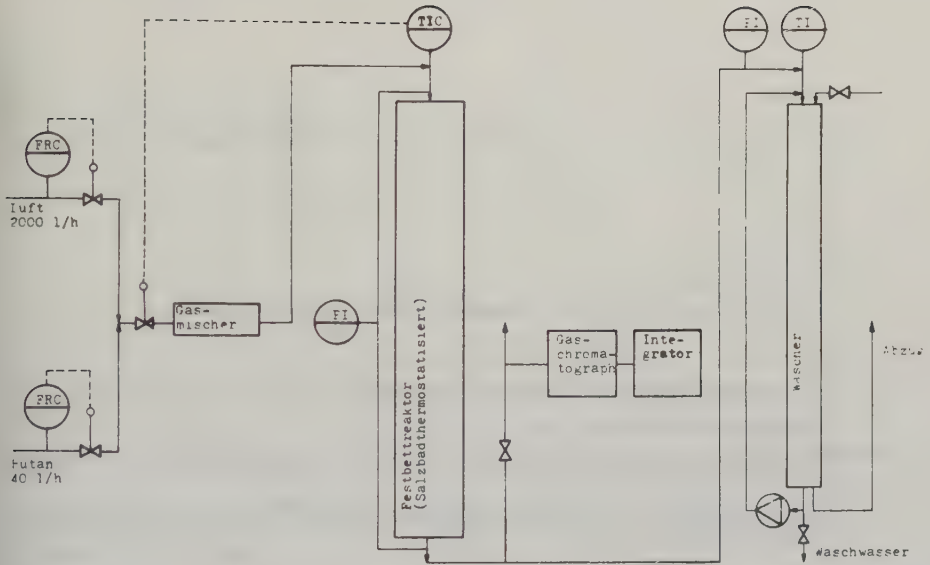


Abb. 38 Versuchsaufbau der Technikumsapparatur

Analyse

Vor dem Einleiten des Produktgases wird die Abgasleitung angezapft und dem Gaschromatographen zugeleitet. Das analytische System besteht aus einer Trennsäule AT 1200 (2,8 m, Temperaturprogramm $70^{\circ}\text{C} \rightarrow 140^{\circ}\text{C}$), einem Molekularsieb 13 X (3 m, Raumtemperatur), Porapak Q (1,2 m, 140°C) und Porapak T (0,6 m, 140°C). Der Heliumdurchfluß beträgt 25 ml/min (bei Raumtemperatur) durch den WLD und 45 ml/min (bei 70°C) durch den FID.

Ein typisches Chromatogramm der durchgeführten Versuche ist in Abbildung 39 ersichtlich:

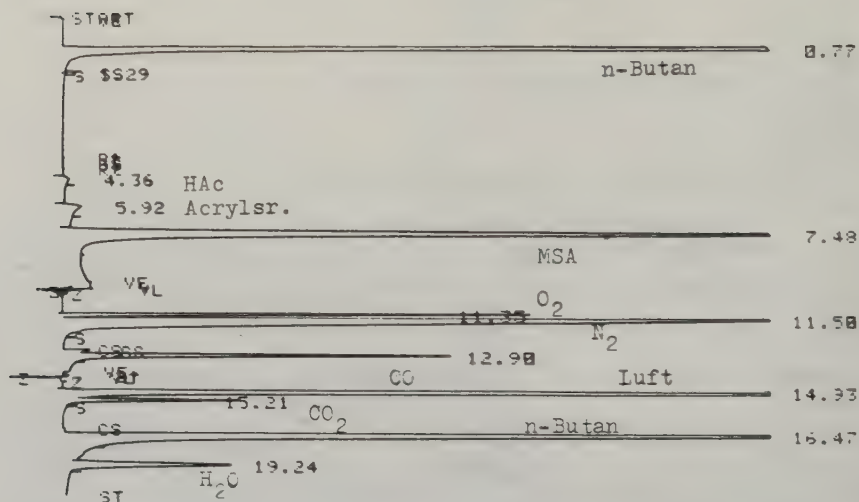


Abb. 39 Typisches Chromatogramm der Technikumsversuche

Die zur Ermittlung der intrinsischen Kinetik eingesetzte Kreislaufapparatur und die Bilanzierung der Versuche sind in Kapitel 3.1.2 beschrieben (die Essig- und Acrylsäurebildung konnte dabei vernachlässigt werden).

4.2.2 Ermittlung der Effektivkinetik

In dem Technikumsreaktor wurde an einem technischen Kontakt ($\bar{d}_p = 7 \text{ mm}$) die Effektivkinetik bestimmt.

Dazu wurden die Versuchsbedingungen im Integralreaktor folgendermaßen gewählt:

Zur Durchführung der Versuche wurden nach einem 3^2 -Faktorplan die Salzbadtemperatur und der Durchsatz variiert (s. Abb. 40):

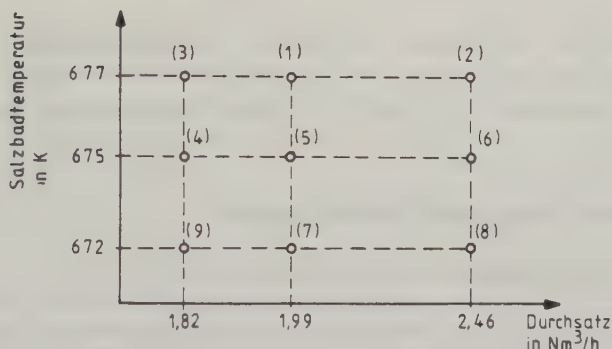


Abb. 40 Faktorplan für die Technikumsversuche

Angaben über die erzielten Umsatzgrade und Ausbeuten sind im Anhang A6 zu finden.

Um den Einfluß von Stofftransporthemmung abzuschätzen, wurden die bereits erwähnten Kriterien (s. Kap. 3.1.2.3) für jeweils einen typischen Versuchspunkt von Kreislauf- und Integralreaktor angewendet (s. Tab. 7):

Tabelle 7: Abschätzung von Stofftransporthemmung an einem technischen Kontakt

Transportphänomen	Kriterium	Versuche im Kreislaufreaktor	Integralreaktor
Filmdiffusion	$r_i d_p / 2 c_{it} K_1 < 0,15 n$	$2,3 \cdot 10^{-4} < 0,14$	$0,5 \cdot 10^{-3} < 0,14$
Porendiffusion	$r_i d_p^2 / 4 c_{it} L_{eff} < 0,6$ ($n=1$)	$0,66 < 0,6$	$0,6 < 0,6$
		$\bar{d}_p = 1 \text{ mm}$	$\bar{d}_p = 7 \text{ mm}$

Die zur Abschätzung notwendigen Daten sind im Anhang A7 aufgeführt.

Als Ergebnis erhält man, daß Filmdiffusionseinflüsse ausgeschlossen werden können. Bei den Bedingungen im Integralreaktor ist mit Stofftransporthemmung durch Porendiffusion zu rechnen (vgl. a. Abb. 36, S. 77).

Die Ermittlung der effektiven kinetischen Parameterschätzwerte für alle Versuchspunkte erfolgt mit Hilfe eines pseudohomogenen, zweidimensionalen Reaktormodells (Rechenprogramm "FIBSAS" /105/).

4.2.2 Ermittlung der intrinsischen Kinetik

Experimentelle Bedingungen im Kreislaufreaktor

In den Reaktor werden 3 g Katalysator mit einem Korndurchmesser von 1 mm (zerkleinerte Originalpellets aus dem Hot-Spot-Bereich) eingefüllt.

Folgende Anfahrweise hat sich bewährt:

- Aufheizen mit Luft bis zu einer Temperatur von 620 K
- Zuschalten von Buten-(1) und Aufheizen bis zur gewünschten Reaktionstemperatur
- Umschalten von Buten-(1) auf n-Butan

Die kinetischen Messungen werden im Temperaturbereich von 703 K bis 753 K mit n-Butan im Partialdruckbereich von 0,03 bis $0,07 \cdot 10^5$ Pa durchgeführt - ferner mit Sauerstoff im Partialdruckbereich von 0,05 bis $0,3 \cdot 10^5$ Pa und Stickstoff als Inertgas. Der Gesamtdruck beträgt ca. $1,1 \cdot 10^5$ Pa.

Die Parameteroptimierung erfolgt mit der oben beschriebenen 3-Stufen-Strategie und sequentiellen Versuchsplanung.

4.3 Beurteilung der Ergebnisse

Charakterisierung der Aktivität auf der Grundlage kinetischer Messungen (Technikumsversuche) am Originalpellet (Effektivkinetik):

Die Anpassungsrechnung liefert folgende kinetische Parameterschätzwerte, die aus allen Versuchspunkten zusammen ermittelt wurden (s. Tab. 8) d.):

Tabelle 8: Effektive kinetische Parameterschätzwerte des technischen Kontakts

Eley-Rideal-Ansatz

Parameter	Schätzwert	$\text{kmol/kg Kat, s, Pa}$
k_{01}	$0,132 \cdot 10^{-1}$	$\text{kmol/kg Kat, s, Pa}$
k_{02}	$0,341 \cdot 10^{-5}$	"
k_{03}	$0,801 \cdot 10^{-5}$	"
E_1/R	$0,121 \cdot 10^5$	K
E_2/R	$0,717 \cdot 10^4$	K
E_3/R	$0,791 \cdot 10^4$	K
K_1	$0,4 \cdot 10^{-4}$	Pa^{-1}
K_2	$0,706 \cdot 10^{-4}$	Pa^{-1}
$\lambda_{r,e}$	$0,294 \cdot 10^{-2}$	kJ/msK
α_w	0,1557	$\text{kJ/m}^2\text{sK}$

d.) Bei den Parametern der Tabelle 8 handelt es sich um Werte, mit denen alle 9 Versuchspunkte zusammen gut beschrieben werden konnten. Auf die Angabe der Vertrauensbereiche (mit FIBSAS ist die statistische Analyse nur mit einem einzigen Versuchspunkt möglich) wurde deshalb verzichtet.

Das Ergebnis der Anpassungsrechnung am Beispiel von Versuchspunkt 1 zeigen nachfolgende Abbildungen 41 und 42:

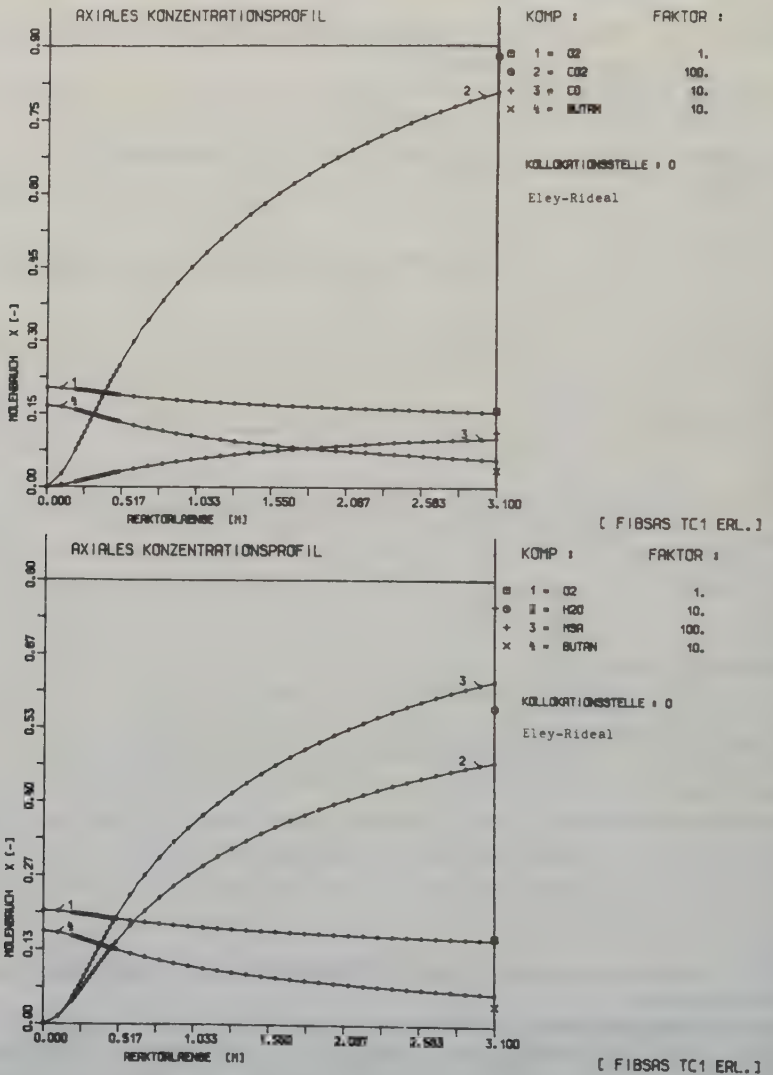


Abb. 41 Typische simulierte Konzentrationsprofile des Technikumsreaktors

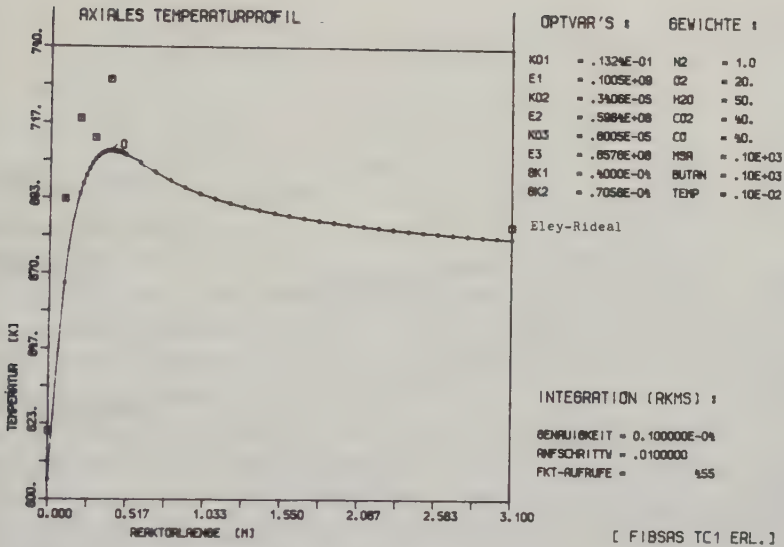


Abb. 42 Typisches simuliertes Temperaturprofil des Technikumsreaktors

Charakterisierung der Aktivität auf der Grundlage von Messungen am zerkleinerten Kontakt (intrinsische Kinetik) :

Entgegen der Erwartung wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Effektivkinetik zunächst größer als diejenigen der intrinsischen Kinetik sind. Diese Unterschiede werden deutlich in einem Arrhenius-Diagramm (s. Abb. 43):

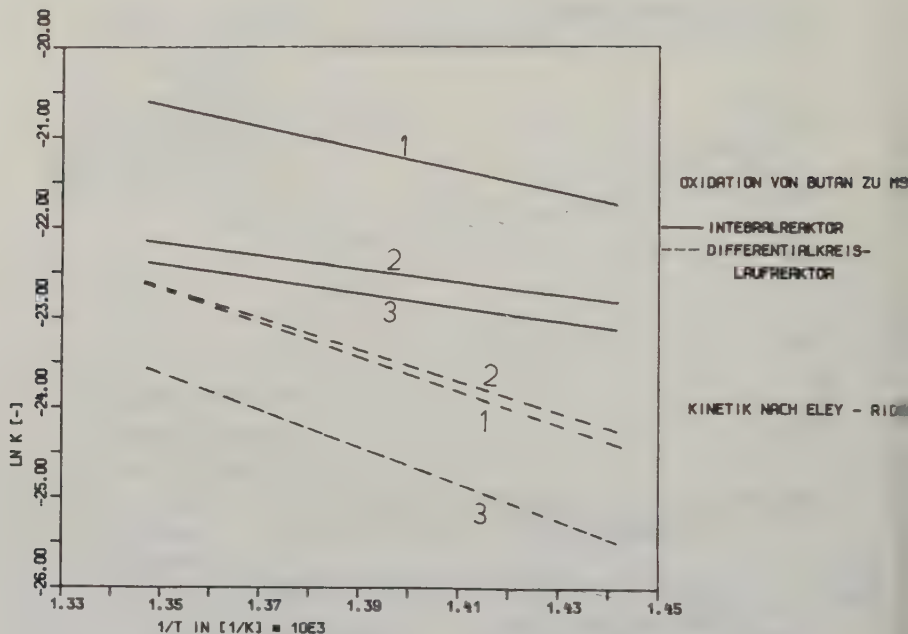


Abb. 43 Arrhenius-Diagramm der vorläufigen Geschwindigkeitskonstanten

Wie läßt sich die deutlich verminderte Aktivität der zerkleinerten Originalpellets erklären?

Wie man anhand der Abbildung 36 (s. S. 77) erkennt, besteht das Originalpellet aus mehreren farbigen Schichten, die von den unterschiedlichen Vanadinwertigkeitsstufen herrühren. Im Kornzentrum (= desaktivierte Zone) liegen höhere Wertigkeitsstufen vor, da hier die niederen Wertigkeiten durch den Phosphorverlust nicht mehr stabilisiert werden können (s. Kap. 3.2.3); nur die äußere, graue Schale des Kontakts ist aktiv für die MSA-Bildung.

Im Technikumsreaktor ist für die Umsetzung des Reaktionsgases zu MSA die äußere aktive Schicht des Originalpellets wichtig, während die desaktivierte innere Zone aufgrund der Stofftransporthemmung durch Porendiffusion keine Rolle spielt.

Bei der Zerkleinerung der Originalpellets erhält man ein Gemenge von aktiven und weniger aktivem Material. Die auf die Katalysatormasse bezogenen Stoffänderungsgeschwindigkeiten zeigen eine scheinbar niedrige Aktivität des Kontakts an ("Katalysatorverdünnung").

Als Konsequenz hieraus ergibt sich, daß man das aktive Katalysatormaterial nach der Zerkleinerung aussortiert. Die Anpassung der Stoßfaktoren wird dann mit dem selektierten Katalysator vorgenommen.

Die Bestimmung der anderen kinetischen Parameter erfolgt mit dem gesamten Katalysatormaterial, da sich die Aktivierungsenergien und die Gleichgewichtskonstanten im Gegensatz zu den, auf die Masse bezogenen Stoßfaktoren bei einer "Katalysatorverdünnung" nicht ändern sollten.

Das Ergebnis der Parameteroptimierung zeigt nachfolgende Tabelle 9:

Tabelle 9: Intrinsische kinetische Parameter des technischen Kontakts e.)

Eley-Rideal-Ansatz

Parameter	Schätzwert
k_{01}	$0,438 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/kg Kat., s, Pa}$
k_{02}	$0,157 \cdot 10^{-5} \text{ "}$
k_{03}	$0,520 \cdot 10^{-5} \text{ "}$
E_1/R	$0,114 \cdot 10^5 \text{ K}$
E_2/R	$0,690 \cdot 10^4 \text{ K}$
E_3/R	$0,815 \cdot 10^4 \text{ K}$
K_1	$0,400 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$
K_2	$0,710 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}^{-1}$

$\bar{T} = 716,5 \text{ K}$

e.) Auf die Angabe der Vertrauensbereiche wurde verzichtet, da die Parameterwerte in zwei verschiedenen Versuchsreihen - selektierter Katalysator und gesamtes Katalysatormaterial - ermittelt wurden

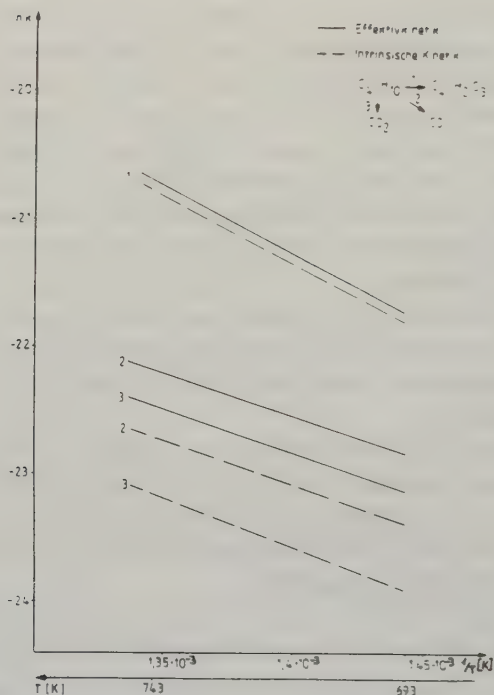


Abb. 44 Arrhenius-Diagramm der endgültigen Geschwindigkeitskonstanten

Zusammenfassend kann man sagen, daß der kinetische Ansatz nach Eley-Rideal und das pseudohomogene, zweidimensionale Reaktormodell (FIBSAS) geeignet sind, die MSA-Bildung in einem Technikumsreaktor zu beschreiben (s. Abb. 44). Bei der Ermittlung der kinetischen Parameterschätzwerte spielt die Desaktivierung des Kontakts eine wichtige Rolle.

Bei dieser Reaktion stößt man jedoch an die Grenzen der kinetischen Analyse: Weil der Katalysator sich in seiner Zusammensetzung (= Aktivität) über die Reaktorlänge ändert, wird ein herkömmlicher Integralreaktor den Ansprüchen nicht mehr gerecht. In diesem Fall ist ein Anzapfreaktor der Reaktor der Wahl.

5. SIMULATIONSERGEBNISSE FÜR VERSCHIEDENE REAKTORTYPEN MIT
DEM OPTIMISIERTEN KONTAKT (JEWEILS OPTIMALE BETRIEBS-
BEDINGUNGEN)
=====

Die Leistungsfähigkeit des optimierten Katalysators Nr. 22 soll durch Simulationen verschiedener technischer Reaktortypen unter Beweis gestellt werden: Für die Butan-Oxidation sollen hier lediglich Festbett- und Wirbelschichtreaktoren betrachtet werden. Ausgangspunkt für die Wahl der Prozeßvariablen ist das Eley-Rideal-Reaktionsmodell mit seinen intrinsischen Parameterschätzwerten.

5.1 Festbettreaktor

Aufgrund der spezifischen Probleme der Butan-Oxidation - z.B. Temperatursensitivität: 0,02 K; untere Zündgrenze von Butan in Luft: 1,8 Vol.% bei 25°C; große Wärmeabfuhr und gute Temperaturkontrolle notwendig - wurde bisher bevorzugt der Festbettreaktor (Rohrbündelreaktor) zur MSA-Synthese eingesetzt.

Um den Rohrreaktor zu simulieren, wurde das Rechenprogramm FIBSAS (pseudohomogenes, zweidimensionales Reaktormodell) modifiziert /110/: Für verschiedene Zielgrößen (z.B. maximale Selektivität zu MSA, maximale Raumzeitausbeute) werden jeweils Betriebsbedingungen, Reaktor- und Katalysatordimensionen simultan mit Hilfe des Simplex-Verfahrens optimiert /110/. Die Randbedingungen der Optimierparameter werden durch technisch sinnvolle Werte festgelegt (z.B. bei einer in der Technik üblichen Reaktorlänge sollen hier Werte zwischen 0,5 m und 10 m möglich sein).

Liegt eine Limitierung des Stofftransports durch Porendiffusion vor, so wird ein heterogenes, quasieindimensionales Reaktormodell (s. Kap. 4.1.2) verwendet.

Die Leistungssteigerung des optimierten Kontakts gegenüber dem Ausgangskatalysator zeigt nachfolgende Abbildung 45:

Ausgangskatalysator /64/

Optimaler Katalysator Nr. 22

$U_{\text{Butan}} = 88,7 \%$	Stat. Versuchsplanung	$U_{\text{Butan}} = 95,7 \%$
$E_{\text{MSA}} = 31,0 \%$	→	$E_{\text{MSA}} = 58,3 \%$
$S_{\text{MSA}} = 35,1 \%$	verschiedene Reaktorabmessungen	$S_{\text{MSA}} = 60,8 \%$

Abb. 45 Leistungssteigerung des optimalen Katalysators im Rohrreaktor

Eine Zusammenfassung der Simulationsergebnisse für verschiedene Zielgrößen zeigt Tabelle 10:

Tabelle 10: Zusammenfassung der Simulationsergebnisse für den Rohrreaktor

Zielgröße Optimierungsparameter	$S_{\text{MSA}} \uparrow \text{Max.}$	$RZA \uparrow \text{Max.}$	$S_{\text{p,SA}} \uparrow \text{Max.}, \text{ wobei}$ $U_{\text{But.}} > 0,8, RZA > 80 \text{ kg MSA/m}^3 \text{ RV, h}$	
			Vollkontakt	Schalenkontakt
T_0 [K]	573	633,8	666,0	643,9
d_t [10^{-2} m]	1,15	1,59	2,0	2,0
$\rho_{\text{schütt}}$ [kg/m^3]	562	680	790 keine Verdünnung	790
$\dot{G}$ [$\text{kg/m}^2, \text{s}$]	0,49	2,69	5,84	9,99
p_0 [bar]	20	8,48	20	18,72
L [m]	6,5	0,5	1,76	3,19
d_p [10^{-3} m]	4	3,85	4	4; $d_{p1} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
d_h [10^{-3} m]	4	3,13	4	4; $d_{hi} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
$x_{\text{But., Feed}}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$2,56 \cdot 10^{-2}$	$0,359 \cdot 10^{-2}$	$0,422 \cdot 10^{-2}$
$x_{C_2, \text{Feed}}$	0,5	0,24	0,5	0,49
E_{MSA} [mol%]	61,74	36,23	58,24	51,56
S_{MSA} [mol%]	61,74	50,14	60,84	60,53
$U_{\text{But.}}$ [mol%]	100,00	72,26	95,74	85,18
RZA [$\text{kg MSA/m}^3 \text{ RV, h}$]	0,11	591,9	81,6	60,0

Man sieht, daß die Forderung nach der Optimierung einer Zielgröße (z.B. maximale Selektivität) allein nicht genügt, um einen technisch sinnvollen Rohrreaktor auszulegen; zusätzlich werden in dieser Arbeit noch zwei Nebenbedingungen - der Butanumsatz soll größer als 0,8 und die Raumzeitausbeute größer als 80 kg MSA/m³ RV, h sein - aufgestellt und für einen Schalen- und Vollkontakt die jeweils optimalen Betriebsbedingungen ermittelt.

Die graphische Darstellung der Simulationsergebnisse mit dem Rechenprogramm FIBSAS (pseudohomogenes, zweidimensionales Reaktormodell) /105/ am Beispiel der maximalen Selektivität zu MSA (für $U_{\text{But.}} > 0,8$, $RZA > 80 \text{ kg/m}^3 \text{ RV, h}$ und Vollkontakt) zeigen nachfolgende Abbildungen 46 und 47:

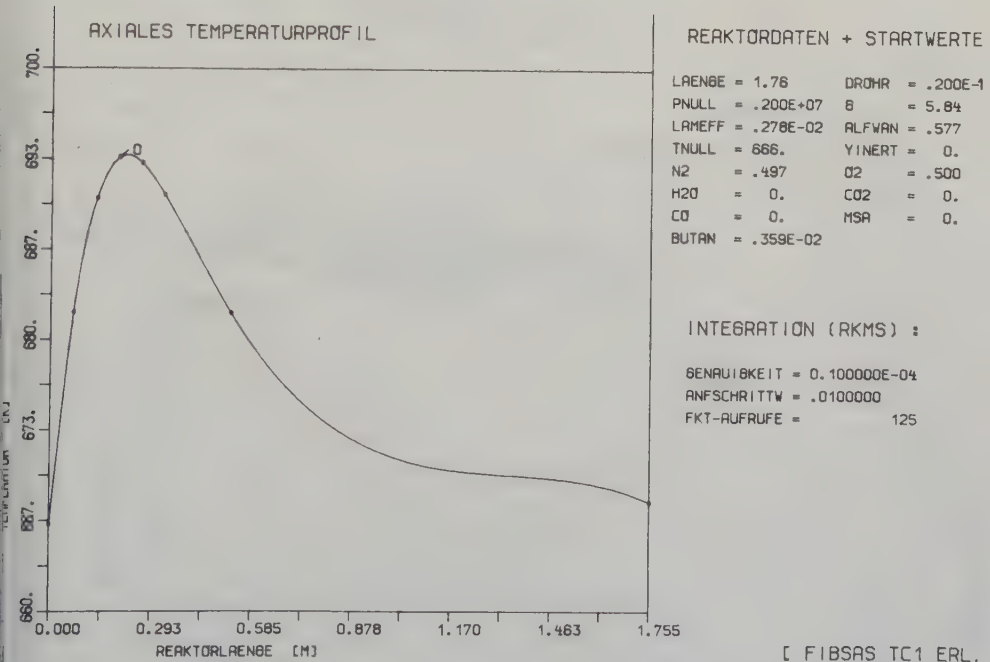
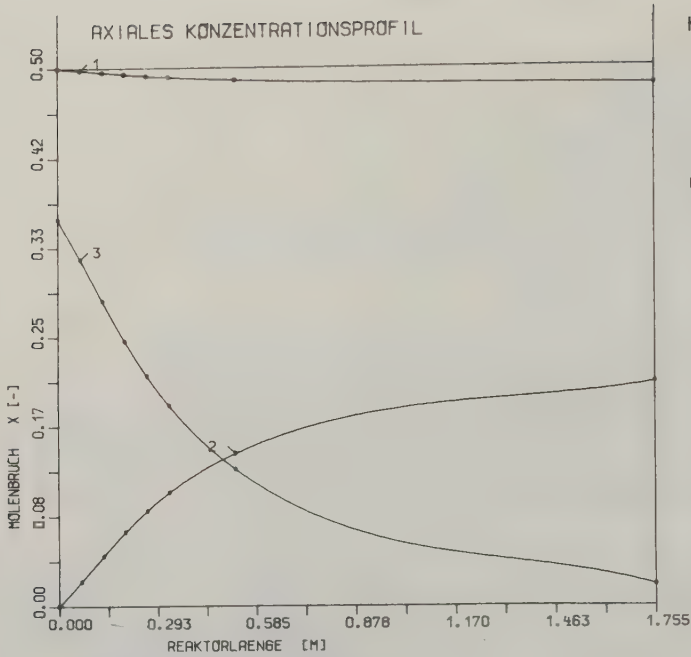
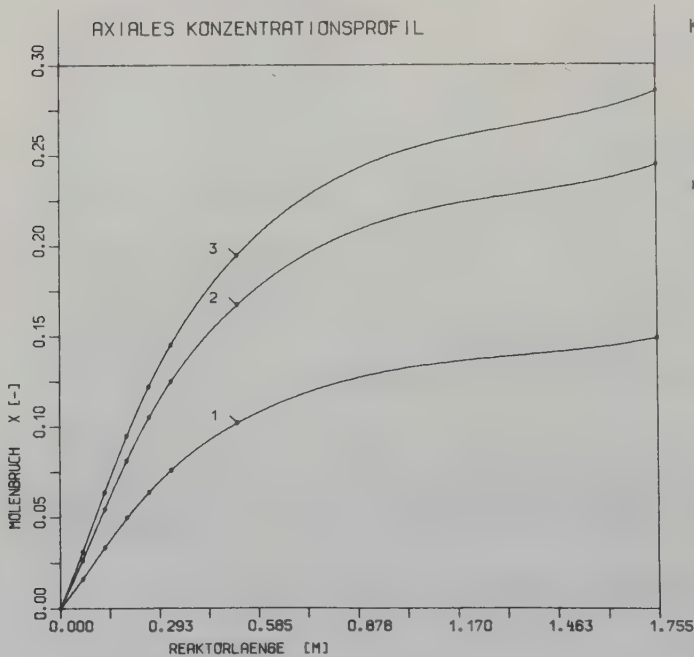


Abb. 46 Simuliertes Temperaturprofil des Rohrreaktors



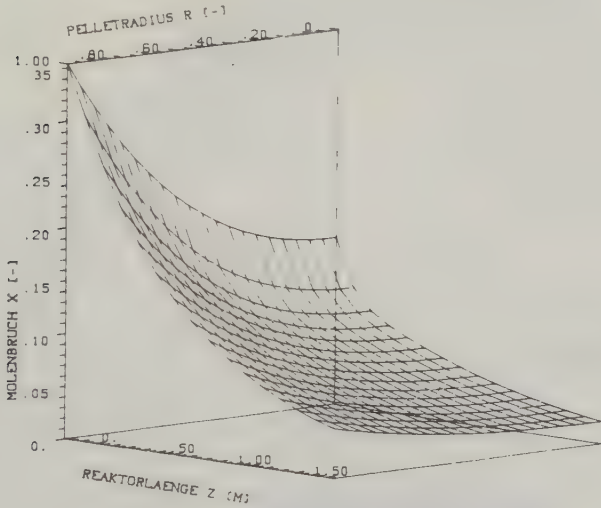
[FIBSAS TC1 ER



[FIBSAS TC1 ER

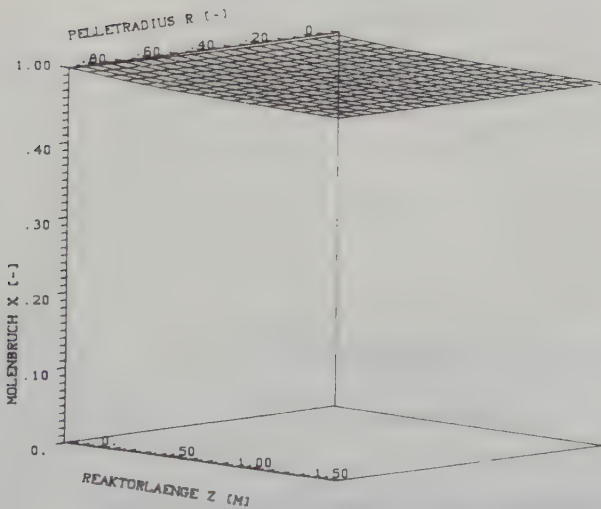
Abb. 47 Simulierte Konzentrationsprofile des Rohrreaktors

Mit einem heterogenen, quasieindimensionalen Reaktormodell /107/ für das gleiche Beispiel ergeben sich folgende Profile in den 4 mm Katalysator-Pellets (s. Abb. 48 bis 51):



KONZENTRATIONSPROFIL VON BUTAN

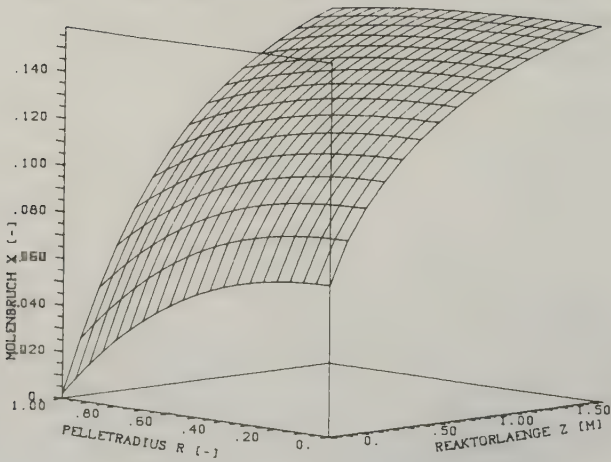
FAKTOR: 100.



KONZENTRATIONSPROFIL VON O₂

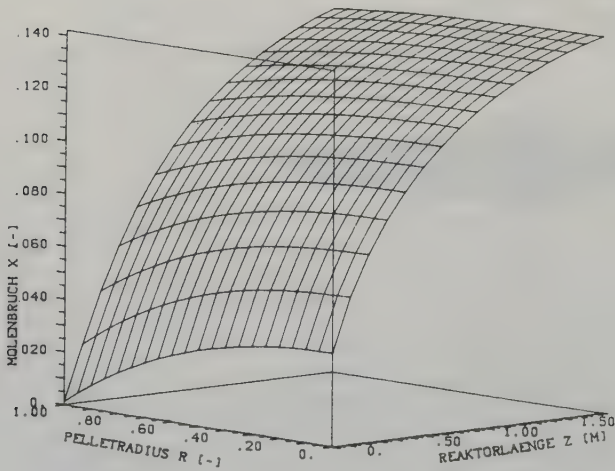
FAKTOR: 1.

Abb. 48 Konzentrationsprofile von Butan und Sauerstoff ($d_p = 4$ mm)



KONZENTRATIONSPROFIL VON CO₂

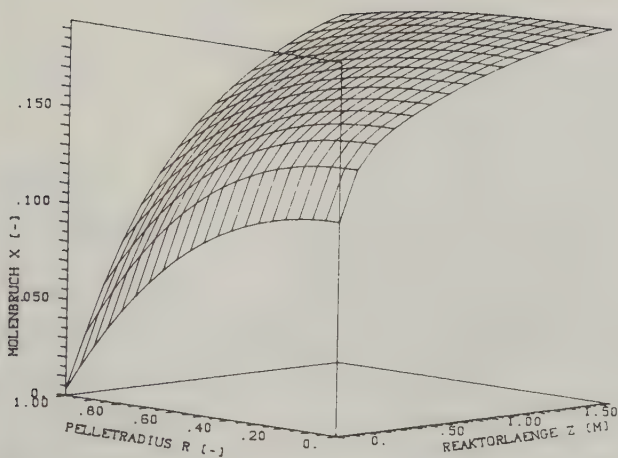
FAKTOR: 100.



KONZENTRATIONSPROFIL VON H₂O

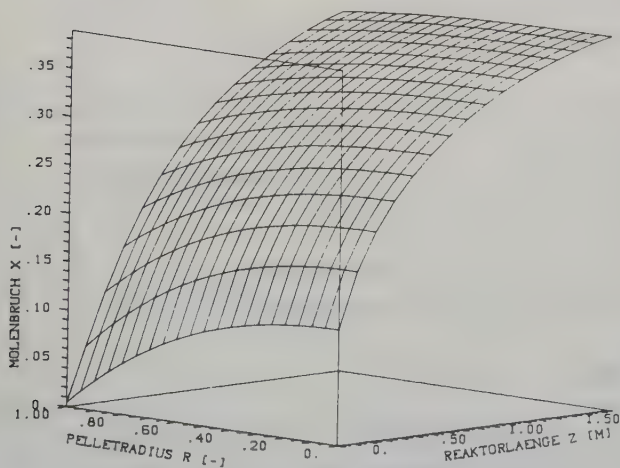
FAKTOR: 10.

Abb. 49 Konzentrationsprofile von Wasser und Kohlendioxid
($d_p = 4 \text{ mm}$)



KONZENTRATIONSPROFIL VON MSA

FAKTOR: 100.



KONZENTRATIONSPROFIL VON CO

FAKTOR: 100.

Abb. 50 Konzentrationsprofile von MSA und Kohlenmonoxid ($d_p = 4 \text{ mm}$)

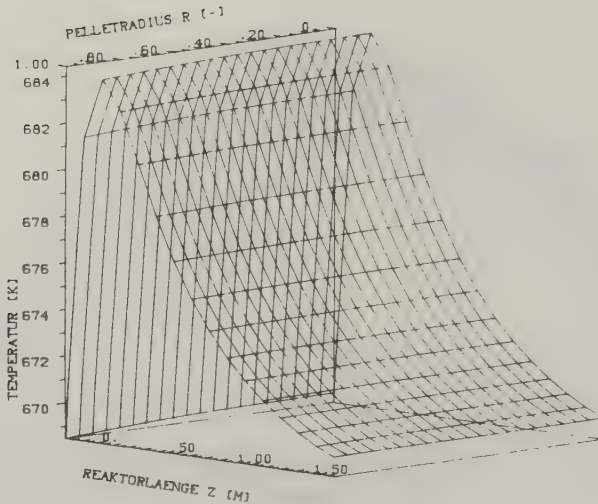


Abb. 51 Temperaturprofil des simulierten Rohrreaktors

Die Simulation liefert Poreausnutzungsgrade zwischen 0,66 und 0,71 bei einer maximalen Kornüberhitzung von 3 K.

Der Festbettreaktor hat bei einer geforderten Jahresproduktion von 20 000 t MSA und jährlich 8 200 Betriebsstunden eine Rohrzahl von 54 065 (aufgeteilt in drei parallele Einheiten) für den Vollkontakt - oder für den Schalenkontakt 30 421 Rohre (zwei parallele Einheiten).

Aus ökonomischer Sicht wäre also ein Trägerkatalysator mit 1 mm aktiver Schichtdicke besser für die MSA-Herstellung geeignet.

5.2 Wirbelschichtreaktor

Zur Simulation eines Wirbelschichtreaktors wurde ein modifiziertes, zweiphasiges, eindimensionales Reaktormodell von Werther benutzt /111/: Darin wird die Konvektion in der Blasen- und dispersen Phase, der Stoffübergang zwischen den Phasen und die Reaktion in der dispersen Phase berücksichtigt. Die Simulation

wird unter der Annahme von Plug-flow in der Blasen- und Suspensionsphase mit dem Rechenprogramm PF /111/ durchgeführt.

Als Ergebnis erhält man folgende Auslegungsdaten (s. Tab. 11):
Tabelle 11: Auslegungsdaten eines simulierten Wirbelschichtreaktors f.)

Bethöhe:	7,53	m
Bettdurchmesser:	6,00	m
Eingangsdruck:	$3,9 \cdot 10^5$	Pa
Temperatur:	780	K
Katalysatormasse:	$1,5 \cdot 10^5$	kg
Fluidichte:	1,538	kg/m^3
Scheindichte:	$1,89 \cdot 10^3$	kg/m^3
Bettporosität:	0,57	
Leerraumgeschwindigkeit:	0,45	m/s
min. Fluidisationsgeschwindigkeit:	$3,0 \cdot 10^{-2}$	m/s
Eingangskonzentrationen		
Sauerstoff:	4,897	mol/m^3 ($\hat{=}$ 8 Mol-%)
Butan:	1,224	mol/m^3 ($\hat{=}$ 2 Mol-%)
Jahresproduktion:	17 000	t MSA
RZA:	10	kg MSA/m^3 RV h

f.) Hierbei ist anzumerken, daß Versuchsergebnisse zur Maßstabsvergrößerung (z.B. Pilotanlage) und bezüglich der Katalysatoreigenschaften (z.B. Abriebverhalten) nicht zur Verfügung standen.

Die entsprechenden Konzentrationsprofile im Wirbelschichtreaktor sind aus nachfolgender Abbildung 52 ersichtlich:

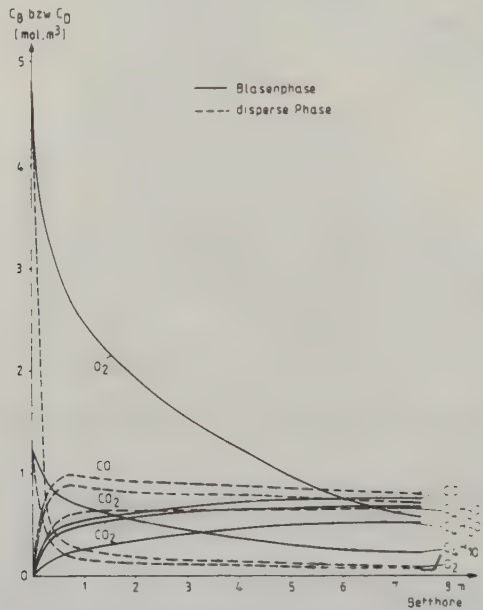


Abb. 52 Simulierte Konzentrationsprofile in der Wirbelschicht

Die Leistungssteigerung des optimalen Katalysators gegenüber dem Ausgangskatalysator in der Wirbelschicht zeigt nachfolgende Abbildung 53:

Ausgangskatalysator /64/

optimaler Katalysator Nr. 22

$U_{\text{But.}} = 75,46 \%$	stat. Versuchsplanung	$U_{\text{But.}} = 83,8 \%$
$B_{\text{MSA}} = 14,26 \%$	verschiedene	$B_{\text{MSA}} = 42,5 \%$
$S_{\text{MSA}} = 18,89 \%$	Reaktorabmessungen	$S_{\text{MSA}} = 50,7 \%$

Abb. 53 Leistungssteigerung des optimalen Katalysators in der Wirbelschicht

Mit dem optimalen Katalysator könnte in der Wirbelschicht sogar eine Steigerung der MSA-Selektivität um 32 % gegenüber dem Ausgangskatalysator erreicht werden.

Die substantielle Veränderung der MSA-Produktionstechnologie in den USA in Richtung Wirbelschicht - bei diesem Reaktortyp sind im Vergleich zum Festbettreaktor niedrigere Investitionskosten bei gleichzeitig reduziertem Bedarf an Betriebsmitteln notwendig - wird auch durch neue Veröffentlichungen in der Literatur bestätigt (z.B. /112/).

6. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Ziel dieser Arbeit war es, die Vorgehensweise bei der Entwicklung von Katalysatoren am Beispiel der Butan-Oxidation zu MSA zu zeigen:

Die Anwendung der statistischen Versuchsplanung auf die Herstellung hat sich dabei bewährt. Mit Hilfe der Versuchsplanung werden aus einer großen Anzahl von Variablen zielstrebig diejenigen mit der größten Bedeutung für die Ausbeute an MSA (= Zielgröße) ermittelt. Die signifikanten Herstellungsvariablen führen zu einem optimalen Katalysator, an dem die Kinetik der MSA-Bildung untersucht wird.

Eine Modelldiskriminierung zeigt, daß der Eley-Rideal-Ansatz dem Mars-van Krevelen-Reaktionsmodell vorzuziehen ist.

Die Präzisierung der kinetischen Parameterschätzwerte erfolgt mittels sequentieller Versuchsplanung in der Kreislaufapparatur.

Die Untersuchung des Standzeitverhaltens ergibt, daß der extrudierte Katalysator unter konstanten Reaktionsbedingungen ein gleichbleibendes Aktivitätsniveau im Integralreaktor besitzt.

An einem technischen Katalysator wird gezeigt, daß die im Kreislaufreaktor ermittelte intrinsische Kinetik geeignet ist, die MSA-Bildung im Technikumsreaktor zu beschreiben.

Einige Simulationen für verschiedene Reaktortypen, und zwar unter jeweils optimalen Betriebsbedingungen, ergeben, daß eine technisch interessante Ausbeute erreicht werden könnte. Mit dem optimalen Katalysator würde im Rohrreaktor eine Verbesserung der MSA-Selektivität um 26%, in der Wirbelschicht sogar eine Steigerung um 32% erzielt werden.

Im Sinne einer Weiterführung dieser Arbeit wäre es interessant, folgende Punkte zu untersuchen:

- Läßt sich mit einem Katalysator aus organischem Medium eine ebenso gute Ausbeute und Selektivität zu MSA erzielen wie mit dem optimierten Kontakt Nr. 22 aus wässrigem Medium?

- Ist der optimierte Katalysator Nr. 22 auch für den Einsatz in einer Wirbelschicht geeignet (z.B. bezüglich seines Abtriebsverhaltens) oder muß seine Herstellungsvorschrift entsprechend modifiziert werden (z.B. Sprühtrocknung)?
- In dieser Arbeit wurde festgestellt, daß eine Inhomogenität des technischen Katalysators nicht nur über den Pellet-radius, sondern auch längs der Achse des Technikumsreaktors vorliegt. Es stellt sich daher die Frage, ob nicht noch ein zusätzlicher Term ("Oxidationsgrad") in die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen aufgenommen werden müsste, der den Oxidationszustand des Katalysators über die Reaktorlänge charakterisiert. Zur experimentellen Untersuchung wäre dazu ein Anzapfreaktor geeignet.

7. LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ Krabetz, R.; : Ullmanns Encyklopädie der
Mroß, W.D.; : technischen Chemie, 4. Aufl.,
Bd. 13, S. 517, Verlag Chemie,
Weinheim 1977
- /2/ Wurzbacher, G.; : Chem. Ing. Techn. 45 (1973) 1297
- /3/ Weissermel, K.; : Industrielle Organische Chemie,
Arpe, H.-J.; : Verlag Chemie, Weinheim - New York
1976
- /4/ Häusser, F.; : Chemie Technik 5 (1981) 453
Luft, G.;
- /5/ Kurzmitteilung : Chem. Eng., Nov. 2 (1981) 25
- /6/ De Maio, D. A.; : Chem. Eng., Mai 19 (1980) 104
- /7/ Prausnitz, J. M.; : The Properties of Gases and Liquids
Reid, R. C.; : Third Edition, Mc Graw-Hill Book
Sherwood, T. K.; : Company
- /8/ Ai, M.; : Bull. Chem. Soc. Jpn., 43 (1970) 3
- /9/ Sunderland, P.; : Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.,
15 (1976) 90
- /10/ Saraf, D. N.; : J. Catal., 55 (1978) 361
Varma, R. L.;
- /11/ Levin, V. A.; : Kinetik. Catal., 13 (1972) 454
- /12/ Forni, L.; : Catal. Rev. Sci. Eng., 5 (1972) 1
Carra, S.;
- /13/ Skarchenko, V. K.; : Ind. Eng. Chem., 9 (1969) 1
- /14/ Wolkenstein, Th.; : " Elektronentheorie der Katalyse
an Halbleitern", VEB Verlag der
Wissenschaft, Berlin 1964

- /15/ Thomas, J. M.; : " Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis", Academic Press London New York 1967
- /16/ Hucknall, D.J.; : " Selective Oxidation of Hydrocarbons" Academic Press London New York 1974
- /17/ Krylov, O. V.; : Catalysis by Nonmetals, Academic Press, New York-London 1976
- /18/ Stops, P.; : "Auswahlprinzipien für die Herstellung optimaler Katalysatoren bei der heterogenen Katalyse", Diplomarbeit am Inst. f. Techn. Chemie I, Erlangen 1977
- /19/ Levin, V. A.; : New Horizons in Catalysis,
Philipenko, F. S.; Proceedings of the 7th Inter-
Stepanov, G. A.; national Congress on Catalysis,
Tsailingold, A. L.; Tokio, 30. 6. - 4. 7. 1980,
Part B, 1293
- /20/ Eshkova, A.G.; : Dokl. Akad. Nauk USSR 154
Ioffe, I. I.; (1964) 136
Lyubarski, G. I.;
- /21/ Lyubarski, A. G.; : Cand. Dissertation, Moskau 1963
- /22/ Coughlin, R. W.; : "Classifying Catalysts. Some Broad Principles", Ind. & Eng. Chem. 59 (1967) 45
- /23/ Margolis, L. A.; : IV. Int. Congress on Catalysis, Moskau 1968 Vol. I 327

- /24/ Dowden, D. A.; : " Chemistry in the Design of
Heterogeneous Catalysts",
Chem. Eng. Progress Symp.
Series, Vol. 63 No 73
(1967) 90
- /25/ Boreskov, G. K.; : V. Int. Congress on Catalysis,
Vol. II, Miami (1972) 981
- /26/ Boreskov, G. K.; : Disc. Far. Soc. 41 (1966) 263
- /27/ Trifirò, F.; : IV. Int. Congress on Catalysis,
Moskau 1968, Vol. I 252
- /28/ Boreskov, G. K.; : Advances in Catalysis 15
(1964) 286
- /29/ Golodets, G. I.; : " On the Problem of Classifying
Roiter, V. A.; Catalytic Reactions" in "Some
Theoretical Problems of Cata-
lysis", University of Tokio
Press 1973 185 (Soviet-
Japanese Seminar of Catalysis,
July 1971)
- /30/ Ai, M.; : New Horizons in Catalysis,
Proceedings of the 7th Inter-
national Congress on Catalysis,
Tokio, 30. 6. - 4. 7. 1980,
Part B, 1060
- /31/ Ai, M.; : Bull. Chem. Soc. Japan, 47
Suzuki, S.; (1974) 3074

- /32/ Kerr, R. O.; : USP 3 156 705, 11. 1964
- /33/ Kerr, R. O.; : USP 3 156 706, 11. 1964
- /34/ Kerr, R. O.; : USP 3 255 212, 6. 1966
- /35/ Kerr, R. C.; : USP 3 288 721, 11. 1966
- /36/ Schneider, R. A.; : USP 3 864 280, 2. 1975
- /37/ Roffelson, H.; : USP 3 867 411, 2. 1975
- /38/ Young, L. B.; : USP 3 888 886, 6. 1975
- /39/ Kerr, R. O.; : DCS 2 644 540, 4. 1977
- /40/ Bremer, N. J.; : USP 4 244 879, 1981
- /41/ Bremer, N. J.; : LSF 4 315 864, 1982
- /42/ Barone, J. B.; : USP 4 179 404, 12. 1979
- /43/ Kamimura, S. K.; : DCS 2 658 861, 7. 1977
Ctaki, T. K.;
- /44/ Mount, R. A.; : DOS 2 727 617, 12. 1977
- /45/ Poli, G.; : Appl. Catal., 1 (1981) 395
Resta, I.;
Ruggeri, O.;
Trifirò, F.;
- /46/ Centi, G.; : Appl. Catal., 9 (1984) 177
Manenti, I.;
Riva, A.;
Trifirò, F.;
- /47/ Bordes, E.; : J. Catal., 57 (1979) 236
Courtine, P.;
- /48/ Delmon, B.; : Appl. Catal., 6 (1983) 231
Hodnett, B. K.;
Permanne, Ph.;

- /49/ Cavani, F.; : Appl. Catal., 9 (1984) 191
Centi, G.;
Trifirò, F.;
- /50/ Centi, G.; : J. Catal., in press, August 1984
Fornasari, G.;
Trifirò, F.;
- /51/ Cavani, F.; : Ind. Res. Chem., Product R&D,
Centi, G.; 22 (1983) 565 and 570
Manenti, I.;
Riva, A.;
Trifirò, F.;
- /52/ Barone, J. B.; : USP 4 153 577, 5.1979
- /53/ Stefani, G.; : USP 4 100 106, 11.1978
- /54/ Rehbock, K.; : DOS 2 552 456, 5.1977
Wiemers, R.;
Woditsch, F.;
- /55/ Mc Dermott, J. X.; : USP 4 151 116, 4.1979
- /56/ Bertolaccini, R. J.; : USP 4 062 802, 12.1977
- /57/ Ai, M.; : Proceedings of the 8th
International Congress on
Catalysis, Berlin,
2.-6. July 1984, Vol. II, 475
- /58/ Kerr, R. O.; : USP 4 105 586, 8.1978
- /59/ Liebenau, W.; : "Oxidation von C₄-Kohlen-
wasserstoffen in der Wirbel-
schicht", Dissertation,
Aachen 1979
- /60/ Emig, G.; : Chemiker-Zeitung, 100. Jahrgang
Hoffmann, U.; Nr. 7/8 (1976) 324
- /61/ Hartmann, K.; : Statistische Versuchsplanung und
Lezki, E.; - auswertung in der Stoffwirt-
Schäfer, W.; schaft, VEB Deutscher Verlag für
Grundstoffindustrie, Leipzig 1973

- /62/ Bartlett, M. S.; : Proc. Royal Soc., A 160
(1937) 268
- /63/ Bishop, D. J.; : J. R. Statist. Soc., Suppl. 6
Nair, U. S.; (1939) 89
- /64/ Wohlfahrt, K.; : "Die Oxidation von Butan zu
Maleinsäureanhydrid", Dissert-
ation am Institut für Techn.
Chemie I, Erlangen 1980
- /65/ Menon, P. G.; : Catal. Rev.-Sci. Eng. 20 (1979)
Prasada Rao, T. S. R.; 97
- /66/ Kronenbitter, J.; : Chem.-Ing.-Tech. 54 (1982)
Mroß, W. D.; Nr. 1, 33
- /67/ Holm, R.; : "Ullmanns Encyclopädie der tech-
nischen Chemie", 4. Aufl., Bd. 5,
S. 519, Verlag Chemie,
Weinheim 1980
- /68/ Czanderna, A. W.; : "Methods of Surface Analysis",
Elsevier Sci. Pub. Comp.,
Amsterdam 1975
- /69/ Cavani, F.; : Appl. Catal., 2 (1984) 191
Centi, G.;
Trifirò, F.;
- /70/ Centi, G.; : Appl. Catal., 9 (1984) 177
Manenti, I.;
Riva, A.;
Trifirò, F.;
- /71/ Bordes, E.; : Thesis, Université de Technologie
de Compiègne (1979)
- /72/ Kazansky, V. B.; : J. Catal., 25 (1972) 123
Shvets, V. A.;
- /73/ Kripylo, P.; : Chem. Techn., 33. Jg. Heft 6
Juni (1981) 299
- /74/ De Groot, P.; : J. Catal., 68 (1981) 423
Slinkard, W. E.;

- /75/ Kripylo, P.; : Chem. Techn., 33. Jg. Heft 2
Februar (1981) 87
- /76/ Delmon, B.; : Appl. Catal., 6 (1983) 245
Hodnett, B. K.;
Permanne, Ph.;
- /77/ Germain, J. E.; : "Catalytic Conversion of
Hydrocarbons", Academic Press,
London 1969
- /78/ Schneider, P.; : "Reaktionstechnische Untersuchung
der Oxidation von n-Butan zu
Maleinsäureanhydrid", Diplom-
arbeit am Institut für Techn.
Chemie I, Erlangen 1980
- /79/ Haber, J.; : Z. Chem., 13 (1973) 241
- /80/ Dowden, D. A.; : Catal. Rev. Sci. Eng., 5 (1972) 1
- /81/ Schmid, M.; : "Periodische Prozeßführung
heterogen katalytischer Fest-
bettreaktoren, untersucht am
Beispiel der Benzoloxidation
zu Maleinsäureanhydrid",
Diplomarbeit am Institut für
Techn. Chemie I, Erlangen 1980
- /82/ Dechema Handbuch; : Planung und Auswertung von Ver-
suchung zur Erstellung mathema-
tischer Modelle, 1980
- /83/ Mead, R.; : Comp. J., 7 (1965) 308
Nelder, J. A.;
- /84/ Marquardt, D. W.; : Soc. Ind. Appl. Math. J.,
11 (1963) 431
- /85/ DKRKIN : Programm zur Optimierung von
kinetischen Parameterschätzwer-
ten mit dem Simplex-Verfahren,
hinterlegt im Rechenzentrum des
Instituts für Techn. Chemie I,
Erlangen 1985

- /86/ MARCOH : Programm zur Optimierung von kinetischen Parameterschätzwerten nach dem Marquardt-Verfahren, hinterlegt im Rechenzentrum des Instituts für Techn. Chemie I, Erlangen 1985
- /87/ Adler, R.; : Chem. Techn., 31. Jg. Heft 1
Jankowski, H.; Januar (1979) 15
Kubias, B.;
Nelles, J.;
Salzer, C.;
- /88/ PRAG 320 : Programmsystem zur Integration von Peakflächen, hinterlegt im Rechenzentrum des Instituts für Techn. Chemie I, Erlangen 1985
- /89/ GASAU : Programm zur Überprüfung der Materialbilanz von Versuchen, hinterlegt im Rechenzentrum des Instituts für Techn. Chemie I, Erlangen 1985
- /90/ DKRAUS : Programm zur Bilanzierung von Versuchen mit der Kreislaufapparatur, hinterlegt im Rechenzentrum des Instituts für Techn. Chemie I, Erlangen 1985
- /91/ Mears, D. E.; : Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 10 (1971) 541
- /92/ Weisz, P. E.; : Z. Physic. Chem. N. F., 11 (1957) 1
- /93/ Mears, D. E.; : J. Catal., 20 (1971) 127
- /94/ Anderson, J. B.; : Chem. Eng. Sci., 18 (1963) 147

- /95/ PAROPT : Programm zur sequentiellen
Versuchsplanung bei Mehrfach-
antworten, hinterlegt am Institut
für Techn. Chemie I, Erlangen 1985
- /96/ Lautenschlager, H.; : "Reaktionstechnische Untersuchung
der Oxidation von n-Butan zu
Maleinsäureanhydrid", Diplom-
arbeit am Institut für Techn.
Chemie I, Erlangen 1984
- /97/ Kerr, R. O.; : USP 1 468 814, 9. 1969
- /98/ Heinrich, L.; : Chem. Ing. Tech., 56 (1984) Nr.8,
646
- /99/ Yakubovich, M. N.; : Appl. Catal., 10 (1984) 297
- /100/ Baiker, A.; : 8th International Congress on
Zollinger, P.; Catalysis, Proceedings, Berlin
2. - 6. July 1984, Vol. V, 463
- /101/ Hofmann, H.; : Chem. Ing. Tech., 51 (1979)
Nr. 4, 257
- /102/ Furusawa, T.; : Chem. Eng. Jap., 4 (1972) 268
Kunii, D.;
- /103/ Froment, G. F.; : Adv. Chem. Ser., 109 (1972) 1
- /104/ Doraiswamy, L. K.; : "Heterogeneous Reactions",
Sharma, M. M.; Vol. 1, 1984, 221, John Wiley &
Sons Publication, New York
- /105/ Emig, G.; : FIBSAS, Standardprogramm zur
Hoffmann, U.; Auslegung und Analyse von Schütt-
Panthel, G.; schichtreaktoren, Erlangen 1977
- /106/ Löwe, A.; : Chem. Ing. Tech., 56 (1984)
Nr. 9, 699

- /107/ Bäumler, C.; : Unveröffentlichtes Manuskript, hinterlegt im Institut für Techn. Chemie I, Erlangen 1984
- /108/ Schnitzlein, K.; : Dissertation, Erlangen 1985, in Vorbereitung
- /109/ Ergun, S.; : Chem. Eng. Prog., 48 (1948) 89
- /110/ Merchan, A.; : "Parameterstudie zur Simulation eines Festbettreaktors zur Synthese von MSA aus n-Butan", Studienarbeit am Institut für Techn. Chemie I, Erlangen 1984
- /111/ Böck, W.; : "Modellierung komplexer heterogen-katalytischer Reaktionen in Wirbelschichten am Beispiel der Äthanoldehydratisierung", Dissertation am Institut für Techn. Chemie I, Erlangen 1984
- /112/ Kurzmitteilung; : Appl. Catal., Vol. 7 Nr. 3, Sept. (1983) 286
- /113/ Zwiefelhofer, U.; : "Ermittlung von effektiven Diffusionskoeffizienten und Tortuosity-Faktoren in porösen Katalysatorstrukturen, Studienarbeit am Institut für Techn. Chemie I, Erlangen 1984

8.=====SYMBOLVERZEICHNIS

Lateinische Buchstaben		Einheit
A	: Matrix	-
a_i	: Parameterschätzwert	-
a	: Konstante einer Geradengleichung	verschieden
a, b, c, d	: Parameter des Kontinuummodells	verschieden
b	: Adsorptionskonstante	$m^3/kmol$ bzw. Pa^{-1}
B	: Bildungsgrad	-
Bi	: Biot-Zahl ($Bi = \alpha d / \lambda$)	-
Bo	: Bodenstein-Zahl ($Bo = ud / D_{eff}$)	-
c	: Konzentration	$kmol/m^3$
c_p	: spez. Wärme	$kJ/kg, K$
d	: Netzebenenabstand	m
d_h	: Partikelhöhe	m
d_p	: Partikeldurchmesser	m
d_t	: Rohrdurchmesser	m
D	: Diffusionskoeffizient	m^2/s
E_j	: Aktivierungsenergie	$J/mol, K$
E_j/R	: modifizierte Aktivierungsenergie	K
F	: Berechnungsmatrix	-
F	: Zielfunktion	-
F_i	: Tabellenwert der F-Verteilung	-
F_i	: Peakfläche	-
f_i	: Korrekturfaktor	-
ΔG^0	: Standardenthalpie	kJ/mol
GK	: reparametrisierte Gleichgewichts- konstante	-
$\dot{G}$	: Querschnittsbelastung	$kg/m^2, s$
ΔH	: Reaktionsenthalpie	$kJ/kmol$

h	:	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{kJ/m}^2, \text{s}, \text{K}$
i	:	i -ter Reaktand	-
j	:	j -te Reaktion	-
J	:	Jacobimatrix	verschieden
j_D	:	Colburn'scher j_D -Faktor	-
j_H	:	Colburn'scher j_H -Faktor	-
J_H	:	Wärmestrom	$\text{kJ/m}^2, \text{s}$
k_j	:	Geschwindigkeitskonstante	verschieden
k	:	Zahl der zusammengefassten Parameter	-
K	:	Gleichgewichtskonstante	Pa^{-1}
k_i	:	Stoffübergangskoeffizient	m/s
L	:	Reaktorlänge	m
m	:	Konstante einer Geradengleichung	verschieden
M	:	Anzahl der Reaktionen	-
M	:	Größe für Bartlett-Kriterium	-
$\bar{M}$	:	mittleres Molekulargewicht	kg/kmol
n	:	Beugungsordnung	-
n_i	:	Molzahl	mol
N_i	:	Stoffstrom	$\text{kmol/m}^2, \text{s}$
Nu	:	Nusselt-Zahl ($Nu = h d_p / \lambda$)	-
p	:	Zahl der Parameter	-
p	:	Druck	Pa
$\underline{P}$	:	Planmatrix	-
Pe	:	Peclet-Zahl ($Pe = \dot{G} c_p d / \lambda$)	-
Pr	:	Prandl-Zahl ($Pr = c_p u / \lambda$)	-
OS_R	:	erklärte Variation	-
r	:	Zahl der Antworten	-
r	:	Porenradius	m
r	:	Reaktorradius	m

Re	:	Reynolds-Zahl ($Re = u d / \nu$)	-
R_v	:	Rang der Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten	-
r_i	:	Stoffänderungsgeschwindigkeit	kmol/kg, s bzw. kmol/m ² , s bzw. kmol/m ³ Schütt
r_i	:	Äquivalentreaktionsgeschwindigkeit	kmol/kg, s
r_p	:	Pelletradius	m
R	:	Gaskonstante (8,3143 J/K, mol)	
RZA	:	Raumzeitausbeute	kg MSA/m ³ RV, h
S	:	Selektivität	-
Sc	:	Schmidt-Zahl ($Sc = \mu / \rho D$)	-
S_G	:	spez. Pelletoberfläche	m ² /kg
Sh	:	Sherwood-Zahl ($Sh = k d_p / D$)	-
$\overline{s}_R^2$	:	mittleres Streuungsquadrat	-
T	:	Temperatur	K
t_f	:	Tabellenwert der t-Verteilung	-
u_o	:	Leerrohrgeschwindigkeit	m/s
U	:	Umsatzgrad	-
U	:	Gesamtwärmetransportparameter	kW/m ² , s
v_i	:	Varianzverhältnis	-
V_p	:	Pelletvolumen	m ³
x	:	Längenkoordinate	-
x	:	Molenbruch	-
x	:	normierte Einstellvariable	-
j	:	Schätzwert für die Antwortgröße	-
y	:	Pseudomolenbruch	-
z	:	Längenkoordinate	m
z'	:	Längenkoordinate ($z' = z/L$)	-

Griechische Buchstaben

Klein:

		Einheit
α_w	: Wärmeübergangskoeffizient	$\text{kW/m}^2, \text{s}$
β	: Parameter	-
γ	: Wahrscheinlichkeit	-
δ	: Verdünnungsgrad	-
ε	: Versuchsfehler	-
ε	: Porosität	-
η	: Antwortgröße	verschieden
ϑ	: dimensionslose Temperatur	-
λ	: Wellenlänge	m
λ	: modellfremder Diagnoseparameter	-
λ_p	: Wärmeleitfähigkeit des Pellets	kJ/m, s, K
μ	: dynamische Viskosität	kg/m, s
v_{ij}	: stöchiometrischer Koeffizient	-
ν	: kinematische Viskosität	m^2/s
ρ	: Dichte	kg/m^3
σ_u	: Varianzen der Antworten	-
τ	: Tortuosity-Faktor	-
χ	: Gesamtwirkungsgrad	-

Groß:

Θ	: Einfallswinkel	Grad
Θ	: Belegungsgrad	-
Λ	: Wärmeleitfähigkeit	-

Indices:

hochgestellt:

n : Reaktionsordnung

tiefgestellt:

b : bulk

B : Blasenphase

B bzw. But.: Butan

ber. : berechnet

D : Dense Phase

eff. : effektive Größe

fi : Bildung der Spezies i

gem. : gemessen

h : Parameternummer

i : Spezies oder Katalysator-Nummer

j : j-te Reaktion

krit. : kritischer Wert

l : Versuchspunkt

n : Zahl der Versuche

Mikro : Mikroporen

Makro : Makroporen

o : am Eintritt, Feed

p : Pellet

P : Zahl der Parameter

R : Reaktion

s : Oberfläche

st : Standard

u : u-te Antwort

wahr : wahrer Wert

W : Wand

Indizierung zur Bezeichnung von Zuständen

+	:	positive Ladung
-	:	negative Ladung
0	:	Standardzustand
IV, V	:	Oxidationsstufe

Sonderzeichen

$\wedge$	:	berechneter Wert
-	:	Mittelwert
∇	:	Nabla-Operator
'	:	Rückreaktion

2. ANHANG

A1: Säure-Base-Eigenschaften von Oxiden:

----- Acidic oxides
----- Basic oxides

Period	Group IA	Group IIA	Group IIIB	Group IVB	Group VB	Group VIB	Group VIIB	Group VIII	Group IIB	Group IIIB	Group IVA	Group VA	Group VIA	Group VIIA	Group 0
1 1s	1 H													1 H	2 He
2 2s2p	3 Li	4 Be												9 F	10 Ne
3 3s3p	11 Na	12 Mg												17 Cl	18 Ar
4 4s3d4p	19 K	20 Ca												35 Br	36 Kr
5 5s4d5p	37 Rb	38 Sr												53 I	54 Xe
6 6s(4f)5d6p	55 Cs	56 Ba												85 At	86 Rn
7 7s(5f)6d	87 Fr	88 Ra													

21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
57* La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
89† Ac															

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lw

*Lanthanide series 4f

†Actinide series 5f

A2: Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der Wertigkeit von Vanadin

1. Titrimetrische Bestimmung von V^{5+} und V^{4+}

1-2 g Einwaage werden in 150 ml H_2SO_4 (1:1) gelöst (eventuell bis zum Rauchen der H_2SO_4). Es wird mit Wasser verdünnt und auf ein definiertes Volumen aufgefüllt. Dann nimmt man einen aliquoten Teil ab, verdünnt auf 100 ml und titriert bei 60 - 70°C mit 0,1 n $KMnO_4$ bis zur bleibenden Rosafärbung ($\hat{=}$ V^{4+}).

Dann verdünnt man das gleiche Volumen mit Wasser auf 100 ml und reduziert mit Na_2SO_3 ($\approx 0,5 - 1$ g) die V^{5+} -Ionen.

Anschließend wird überschüssiges SO_3 verkocht, auf 60 - 70°C abgekühlt und wie oben titriert ($\hat{=}$ $V^{4+} + V^{5+}$).

2. UV-spektrophotometrische Bestimmung des V^{3+}/V^{4+} -Verhältnisses:

Es wird eine Standard-Lösung derart vorbereitet, daß zu 60 Vol% Aceton 40 Vol% einer wässrigen 1n NH_4SCN -Lösung/1n H_2SO_4 hinzugefügt werden.

Ca. 5mg Katalysator wird in 20 ml konz. Phosphorsäure in der Siedehitze unter Stickstoffatmosphäre aufgelöst. Dann wird bis zu 40°C abgekühlt, 50 ml Wasser zugegeben und erneut aufgekocht, bis die Flüssigkeit homogen ist.

1 ml dieser Lösung gibt man in 30 - 40 ml der Standard-Lösung und mißt im UV-Spektrophotometer die Extinktion bei 395 μm ($\hat{=}$ V^{3+}) und 760 μm ($\hat{=}$ V^{4+}). Aus einer Eichkurve ermittelt man die V^{3+} - bzw. V^{4+} -Konzentration.

A3: Durchgeführte Versuchspläne zur Ermittlung von
signifikanten Herstellungsvariablen

1. Versuchsplan

m	Variable	hoch (+)	Niveau	niedrig (-)	U _{But.} in %	S _{MSA} in %	S _{MAc} in %	S _{Acryls.} in %
x ₁	Oxalsäure/Salzsäure	eingesetzt		nicht eingesetzt	29,73	51,56	0,47	0,96
x ₂	Isopropanol/Ameisensäure/Salzsäure	"		"	23,46	7,80	0,00	0,00
x ₃	Isopropanol/Weinsäure/Salzsäure	"		"	12,17	17,58	1,85	1,59
x ₄	Tetrahydrofuran/Salzsäure	"		"	31,19	36,77	0,79	0,94
x ₅	Zeit zur Bildung des V-P-C-Komplexes	5 h		3 h	31,46	21,49	0,53	0,27
x ₆	Phosphorsäurekonzentration	98 %		85 %	22,09	63,63	2,14	7,61
x ₇	1. Modifizierung der Trocknung	Präzipitat abfiltrieren, auf Sandbännen trocknen		nicht eingesetzt	36,04	9,29	0,08	0,21
x ₈	2. "	96°C, 48 h → 130°C, 3 h		"	36,51	7,63	0,25	0,34
x ₉	3. "	96°C, Sirup → 160°C, fester Kuchen		"	27,57	11,81	0,01	0,19
x ₁₀	Kalzinieren	450°C, 00, 6 h		450°C, 1, 2, 6 h	25,51	3,69	0,01	0,12
x ₁₁	Dotieren mit Zn (Zn:V = 0,04 : 1)	ja		nein	31,08	4,50	0,19	0,13

Der Bezugskatalysator Nr. 1 wurde nach der Vorschrift von Stefani /53/ hergestellt.

Signifikanzanalyse zum 1. Versuchsplan

Kat.Nr.	Berechnungsmatrix $\underline{F}$											Parameterschätzwert	
	x_0	x_1	x_2	x_3	x_5	x_6	x_7	x_8	x_9	x_{10}	x_{11}	signifikant	nicht signifikant
1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	7,665	
2	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		0,915
3	+1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		1,070
5	+1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	3,38	
6	+1	+1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1		- 0,64 (aber hohe $S_{MSA}!$)
7	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1		- 3,02
8	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	- 3,85	
9	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1		- 1,76
10	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	- 5,82	
11	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	- 5,42	
	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	- 7,48	

$$s_R^2 = \frac{11 (0,915^2 + 1,07^2 + 0,64^2 + 1,76^2)}{4} = 15,1$$

z.B.

$$v_0 = \frac{1 - (-7,48)^2}{15,1} = 40,7 > 7,71 = F_{0,95}(1,4)$$

Anmerkung: Kat. Nr. 4 wurde nicht der Signifikanzanalyse unterworfen, da nach der Reaktion seine Poren durch die Reaktion verstopft werden.

2. Versuchsplan

m	Variable	hoch (+)	Niveau	U _{aut.} in %	U _{NSA} in %	U _{AS} in %	U _{NSA} in %	U _{AS} in %
x ₁₂	Oxalsäure/Methanol/HCl-Gas	eingesetzt	nicht eingesetzt	6,59	1,41	21,38	1,76	8,7-
x ₁₃	Oxalsäure/Äthanol	"	"	9,29	1,61	17,33	0,52	2,00
x ₁₄	NH ₄ OH/Hydroxylamin; H ₂ O durch Aceton ersetzt; mit Äthanol/Benzol- Gemisch entfernt	"	"	11,16	1,98	17,73	0,80	2,76
x ₁₅	statt V5+ Einsatz von V4+	"	"	4,34	2,32	53,47	6,15	6,53
x ₁₆	Zusatz von Al ₂ O ₃	ja	reir.	5,76	1,97	34,18	7,30	24,15
x ₁₇	Dotierung: Li	"	"	13,53	7,84	57,91	0,79	6,09
x ₁₈	Dotierung: Mo (5 Gew.%)	"	"	8,93	3,93	44,05	5,19	8,42
x ₁₉	Dotierung: Co	"	"	19,00	7,00	35,01	2,36	4,05

Der Bezugskatalysator ist Kontakt Nr. 6.

Signifikanzanalyse zum 2. Versuchsplan

- 131 -

Kat.Nr.	Berechnungsmatrix $\underline{F}$										Parameterschätzwerte	
	x_0	x_6	x_{12}	x_{13}	x_{14}	x_{15}	x_{16}	x_{17}	x_{18}	x_{19}	signifikant	nicht signifikant
6		+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	7,025	
12		+1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		0,71
13		+1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1		0,80
14		+1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1		0,99
15		+1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1		1,66
16		+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	- 6,040	
17		+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	-1		- 3,11
18		+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	- 5,06	
19		+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1		- 3,53
		+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	- 7,045	

$$\bar{s}_R^2 = \frac{10 (0,705^2 + 0,805^2 + 0,99^2 + 1,16^2 + 3,105^2 + 3,525^2)}{6} = 42,56$$

z.B.

$$v_6 = \frac{10 (7,025)^2}{42,56} = 11,59 > 5,99 = F_{0,95}(1,6)$$

3. Versuchsplan

n	Variable	Niveau		Niedrig (-)	U _{Brut.} in %	B _{MSA} in %	S _{MSA} in %	S _{HAc} in %	S _{Acryla.} in %
x ₂₀	Kalzifizierung im Tiefbett	eingesetzt	hoch (+)	nicht eingesetzt	13,33	10,81	81,06	0,00	4,88
x ₂₁	Oxalektur-Menge	doppelt		normal	3,68	2,15	41,77	0,00	4,40
x ₂₂	1. Modifizierung der TiO ₂ -Menge	5 Gew.-%		3 Gew.-%	25,80	25,40	89,20	0,90	2,20
x ₂₃	2. "	8 Gew.-%		1 Gew.-%	8,41	8,00	95,10	2,73	7,40
x ₂₄	1. Modifizierung der Kalzinier-Dauer	12 h		6 h	13,89	9,61	69,15	1,41	3,07
x ₂₅	2. "	24 h		6 h	18,16	12,96	71,39	1,18	2,84
x ₂₆	1. Modifizierung der Dotierung (Ni)	3 Gew.-%		nicht eingesetzt	26,93	21,84	81,12	1,13	6,50
x ₂₇	2. "	1 Gew.-%		"	16,17	13,74	85,00	1,85	5,90
x ₂₈	Vergrößerung der spez. Oberfläche mit Al ₂ O ₃ als Träger	eingesetzt		"	17,80	7,73	43,73	0,13	0,00
x ₂₉	Dotierung mit Cu	ja		nein	20,00	19,26	96,26	0,00	0,50

Der Bezugskatalysator ist Kontakt Nr. 6.

Signifikanzanalyse zum 3. Versuchsplan

Kat. Nr.	Berechnungsmatrix $\bar{P}$													Parameterschätzwerte	
	x_0	x_6	x_{20}	x_{21}	x_{22}	x_{23}	x_{24}	x_{25}	x_{26}	x_{27}	x_{28}	x_{29}	signifikant	nicht signifikant	
6	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	7,025		
20	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		- 1,620	
21	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	- 5,95		
22	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	5,675		
23	+1	+1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		- 2,825	
24	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1		- 2,220	
25	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1		- 0,545	
26	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1		3,895	
27	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1		0,975	
28	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1		- 3,160	
29	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		2,605	
	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		3,855	

$$\bar{\epsilon}_R^2 = \frac{12 (1,62^2 + 0,545^2 + 0,975^2 + 2,605^2)}{4} = 31,97$$

z.B.

$$v_0 = \frac{12 (3,855)^2}{31,97} = 5,58 < 7,71 = F_{0,95}(1,4) \quad \text{nicht signifikant}$$

4. Versuchsplan

n	Variable	Niveau		niedrig (-)	U _{But.} in %	B _{NSA} in %	S _{NSA} in %	S _{HAc} in %	S _{Acryls.} in %
		hoch (+)	nicht eingesetzt						
x ₃₀	TiO ₂ -Menge	8 Gew. %	nicht eingesetzt		22,18	18,37	82,80	0,00	1,40
x ₃₁	"	12 Gew. %	"		24,82	16,53	66,60	0,00	1,13
x ₃₂	1. Modifizierung der Kalzinier-Dauer im Tiefbett	12 h	"		22,51	8,11	36,04	0,00	0,00
x ₃₃	2. "	24 h	"		20,62	15,31	74,24	0,00	0,00
x ₃₄	1. Modifizierung der Cu-Menge	1 Gew. %	"		19,59	11,37	58,02	0,00	0,00
x ₃₅	2. "	3 Gew. %	"		27,07	17,19	63,50	0,00	0,00
x ₃₆	Einsatz von 1 Gew. % Ni und 5 Gew. % TiO ₂	eingesetzt	"		28,05	17,44	62,18	0,00	0,00
x ₃₇	Einsatz von 1 Gew. % Ni und 8 Gew. % TiO ₂	"	"		32,56	7,70	23,65	0,00	2,39
x ₃₈	TiO ₂ mit Anatas-Struktur	"	"		13,39	3,20	23,01	0,00	2,67
x ₃₉	TiO ₂ mit Rutil-Struktur	"	"		18,22	5,70	31,32	0,00	0,00
x ₄₀	Dotierung mit ZrO ₂ statt TiO ₂	"	"		16,44	7,12	42,78	0,00	0,00

Der Bezugskatalysator ist Kontakt Nr. 22.

Signifikanzanalyse zum 4. Versuchsplan

Kat. Nr.	Berechnungsmatrix $\underline{F}$													Parameterschätzwerte	
	x_0	x_{22}	x_{30}	x_{31}	x_{32}	x_{33}	x_{34}	x_{35}	x_{36}	x_{37}	x_{38}	x_{39}	x_{40}	signifikant	nicht signifikant
22	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	12,70	
30	+1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		9,185
31	+1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		8,265
32	+1	+1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		- 8,645
33	+1	+1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		- 5,045
34	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		- 7,015
35	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1		- 4,105
36	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1		- 3,980
37	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1		3,850
38	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	-1	-1		1,610
39	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	-1		2,830
40	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	+1		3,560
	+1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	13,23	

$$\bar{\epsilon}_R^2 = \frac{13 (1,61^2 + 2,85^2 + 3,56^2)}{3} = 101,3$$

z.B.

$$v_{22} = \frac{13 (12,70)^2}{101,3} = 20,7 > 10,13 = F_{0,95}(1,3)$$

A4: Bestimmung der stoffspezifischen Korrekturfaktoren zur gaschromatographischen Analyse

Die stoffspezifischen Korrekturfaktoren werden relativ zu einer Standardsubstanz (= Butan) gemessen /92/.

Man dosiert eine Testmischung in den Gaschromatographen, die auch den "Standard" enthält.

Die Korrekturfaktoren f_i sind so definiert, daß man die Peakflächen F_i der einzelnen Spezies mit den entsprechenden Faktoren multiplizieren muß, um die in der Probe enthaltenen Mengen der Komponenten zu erhalten:

$$F_i \cdot f_i = m_i \quad (1)$$

$$F_{st.} \cdot f_{st.} = m_{st.} \quad (2)$$

mit $f_{st.} = 1$ erhält man

$$f_i = m_i \cdot F_{st.} / m_{st.} \cdot F_i \quad (3)$$

Wenn $m_{ges.} = \text{const.}$, dann gilt

$$f_i = x_i \cdot F_{st.} / x_{st.} \cdot F_i \quad (4)$$

In den linearen Bereichen der Detektoren erhält man folgende Korrekturfaktoren:

Spezies	Korrekturfaktor [-]
N ₂ /Butan	1,49797
O ₂ /Butan	1,63612
CO /Butan	1,58728
CO ₂ /Butan	1,53715
Butan	1,00000

Korrekturfaktoren für flüssige Komponenten

Flüssigkeiten können mit Hilfe eines Doppelsättigers sehr genau zudosiert werden. Im vorliegenden Fall wird mit dieser Methode ein gesättigtes Gemisch aus H₂O/Luft bzw. MSA/Luft mit der Bezugssubstanz Butan dosiert.

Man erhält folgende Korrekturfaktoren:

Spezies	Korrekturfaktoren [-]
H ₂ O/Butan	2,2057
MSA/Butan	0,3140

A5: Stoffdaten zur Abschätzung von Stoff- und Wärmetransporteinfluß

Zugrundegelegter Versuchspunkt:

i = Butan

$r_i = 9,9812 \cdot 10^{-4} \text{ kmol/m}^3\text{s}$

n $\approx$ 0,3

$\bar{d}_p = 0,001 \text{ m}$

$\bar{p} = 1,15 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$

$x_i = 0,05$

Filmdiffusion:

$c_{ib} = 9,58 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$

$k_i = 2,0 \text{ m/s}$ (vgl. a. /78/)

Porendiffusion

$D_e = (\varepsilon/\tau)D$

$= 0,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (vgl. a. /78/)

Wärmeübergang

Re = 500

$c_{p,\text{Gemisch}} = 1,09 \text{ kJ/kg K}$

$\lambda = 3,658 \cdot 10^{-5} \text{ kJ/msK}$ (vgl. a. /78/)

$\rho = 0,53 \text{ kg/m}^3$

$\mu = 2,72 \cdot 10^{-5} \text{ kg/ms}$

$j_D = 7,062 \cdot 10^{-2}$

$\Delta H_R = 2,66 \cdot 10^6 \text{ kJ/kmol}$

$T_b = 722 \text{ K}$

$Pr = \frac{c_{p,\mu}}{\lambda} = 0,81$

$$\text{Nu} = j_H / \text{Re}^{-1} \text{Pr}^{-0,33}$$

$$j_H = 1,37 \cdot j_D = 0,097$$

$$\text{Nu} = 45,24$$

$$h = \frac{\text{Nu} \lambda}{d_p} = 1,66 \text{ kJ/sm}^2\text{K}$$

$$E/R \approx 1 \cdot 10^4 \text{ K}$$

4. Wärmeleitung

$$\lambda_p = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/msK (vgl. a. /78/)}$$

A6: Leistung des technischen Kontakts bei verschiedenen Versuchsbedingungen ($\bar{d}_p = 7 \text{ mm}$)

Vs.- Punkt	U(Butan) in %	B(MSA) in %	S(MSA) in %	B(HAC) in %	B(Acrylsr.) in %
1	78,55	44,93	57,35	0,18	1,77
2	73,39	44,56	60,72	0,24	1,82
3	81,82	41,48	50,69	0,12	0,05
4	77,61	47,40	61,07	0,08	0,04
5	76,96	46,14	59,95	0,10	0,04
6	69,39	43,72	63,01	0,10	0,04
7	70,25	46,28	65,88	0,10	0,03
8	65,17	41,37	63,48	0,12	0,03
9	72,64	42,27	58,19	0,11	0,03

A7: Daten zur Abschätzung von Stofftransporthemmung an einem technischen Kontakt

Kreislaufreaktor-Daten (vgl. a. /78/)

Komponente i = Eutan

$$T = 742 \text{ K};$$

$$c_{ib} = 0,11 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/m}^3;$$

$$r_i = -1,0282 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/s m}^3;$$

$$\bar{d}_p = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m};$$

$$\rho_{\text{schütt}} = 716,8 \text{ kg/m}^3;$$

$$k_i = 2 \text{ m/s (vgl. a. /78/);}$$

$$D_e = 4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s};$$

($\tau = 3,5$, ermittelt nach der van Deemter-Methode /113/)

Integralreaktor-Daten (vgl. a. /78/)

$$c_{ib} = 3,7 \cdot 10^{-5} \text{ kmol/m}^3;$$

$$\bar{d}_p = 7 \cdot 10^{-3} \text{ m};$$

$$\rho_{\text{schütt}} = 790 \text{ kg/m}^3;$$

$$r_i = -1 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/s m}^3;$$

$$j_D = 7,2 \cdot 10^{-2};$$

$$Sc = 1,6;$$

$$Sh = 25,0;$$

$$k_i = 0,143 \text{ m/s};$$

Lebenslauf

- 1956 geboren am 30. Dezember als Sohn des
Uhrmachermeisters Klaus Schneider und
seiner Ehefrau Hedwig Schneider, geb.
Reith
- 1963 - 1968 Besuch der Volksschule Bad Salzschlirf
- 1968 - 1975 Besuch des mathematisch-naturwissen-
schaftlichen Zweiges des Aufbaugymnasiums
Winfriedschule in Fulda
- 1975 Abiturprüfung am 12. 5. 1975
- 1975 - 1980 Studium des Chemie-Ingenieur-Wesens,
Abschlußrichtung Technische Chemie an
der Universität Erlangen-Nürnberg
- 1980 Diplomhauptprüfung am 18.11.1980
- 1981 - 1982 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am
Institut für Technische Chemie I der
Universität Erlangen-Nürnberg (1.2. 1981 -
31.5.1982)
- seit 1.6.1982 Akademischer Rat a. Z. am Institut für
Technische Chemie I der Universität
Erlangen-Nürnberg

